

На правах рукописи

М. Балакина

Балакина Марина Юрьевна

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-
ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЭФФЕКТА СРЕДЫ В
СОПРЯЖЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.04 – Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Казань 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Антипин Михаил Ювенальевич

доктор химических наук, профессор
Чмутова Галина Алексеевна

доктор химических наук
Будникова Юлия Германовна

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии
наук Институт высокомолекулярных
соединений РАН (г. Санкт-Петербург)

Защита диссертации состоится 25 ноября 2009 г. в 14 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 022.005.01 при Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН по адресу: 420088, г. Казань, ул. акад. Арбузова, 8, конференц-зал института.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Отзывы на диссертацию просим присылать по адресу 420088, г. Казань, ул. акад. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Автореферат диссертации разослан « 12 » октября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Р.Г. Муратова

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000642746

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Органические молекулярные системы с электронодонорной и электроноакцепторной концевыми группами, соединенными сопряженным π -электронным мостиком, обладают нелинейно-оптическим (НЛО) откликом на приложенное электрическое поле. Установление взаимосвязи между строением таких молекулярных систем, называемых *НЛО хромофорами*, и их молекулярными поляризуемостями, качественное и количественное описание влияния концевых групп, влияния природы и длины сопряженного фрагмента на перераспределение электронной плотности в этих системах относятся к числу важнейших проблем современной физической химии. При введении в полимерный материал органические хромофоры становятся источниками его макроскопической НЛО активности на молекулярном уровне. Хромофорные группы вводятся в полимерный материал либо как молекулы-гости, либо как структурные звенья в основную или боковую цепи полимера. Наибольшее распространение получили дипольные хромофоры, хотя в последнее время все большее внимание привлекают органические квадрупольные и октупольные хромофоры.

Новые полимерные НЛО материалы вызывают в последние десятилетия устойчивый интерес исследователей благодаря огромному разнообразию применений таких материалов в фотонике и оптоэлектронике. В частности, материалы с НЛО свойствами второго порядка – *полимерные электреты* с квадратичной электрической восприимчивостью – предназначены для высокоскоростных волноводных устройств, контролирующих световые сигналы в оптоволоконных линиях связи. Полимерные материалы имеют множество ярко выраженных преимуществ по сравнению с их неорганическими «конкурентами»: они имеют сравнимые по величине или большие значения нерезонансных восприимчивостей, быстрый НЛО отклик, они просты в обработке и экономичны, их НЛО свойства могут быть оптимизированы за счет изменения химической структуры материала. При оптимизации НЛО свойств таких материалов важно учитывать возможность антипараллельной агрегации дипольных хромофоров из-за их большого электрического момента, что может приводить к снижению НЛО активности. Поэтому при создании полимерных НЛО электретов должен быть найден компромисс между значительной величиной собственной гиперполяризуемости хромофоров и их концентрацией в матрице.

Одной из ключевых задач дизайна НЛО полимеров является проблема формирования макроскопического отклика полимера на базе молекулярного НЛО отклика хромофоров. Особое значение эта проблема имеет для материалов, проявляющих свойства второго порядка, например электрооптические. При этом макроскопическая восприимчивость полимерного электрета в значительной степени

зависит от свойств окружающей полимерной среды, модулирующей НЛО отклик хромофоров; к настоящему времени известно немало экспериментальных свидетельств того, что электрические свойства хромофора существенно зависят от влияния окружающей среды.

Для решения задач, связанных с дизайном НЛО хромофоров и олигомеров, чрезвычайно эффективными оказались квантово-химические модели и подходы. Они позволили установить взаимосвязь «структура–свойство», понять механизм формирования НЛО отклика органических хромофоров, связав его с конкретными электронными возбуждениями в молекулярной системе. Квантово-химические расчеты способны обеспечивать плодотворную альтернативу экспериментальным поискам органических хромофоров с оптимальной НЛО активностью, позволяя непосредственно оценивать значения их (гипер)поляризуемостей как в газовой, так и в конденсированной фазе, что необходимо при дизайне новых материалов. При этом полученные оценки свободны от ограничений интерпретационной схемы, которой пользуются экспериментаторы для оценки микроскопических (молекулярных) характеристик на основе измерений макроскопического отклика молекулярной системы (раствора или полимерного материала). Таким образом, необходимость моделирования и оптимизации НЛО отклика органических молекулярных систем с учетом эффекта среды определяет актуальность представленной работы.

Цели и задачи исследования. Целью работы является теоретическое описание НЛО отклика органических сопряженных систем на приложенное однородное и неоднородное электрическое поле большой интенсивности как в газовой фазе, так и в среде, изотропной и анизотропной. В работе решаются следующие основные задачи.

- Установление взаимосвязи «структура–свойство» для квазиодномерных хромофоров с длинной цепью сопряжения, то есть корреляции между молекулярными поляризуемостями первого, второго и третьего порядков, с одной стороны, и параметрами геометрической и электронной структуры исследуемых молекулярных систем, с другой стороны.
- Исследование влияния окружения на поляризуемость и первую гиперполяризуемость хромофоров, содержащих различные концевые электронодонорные (D) и электроноакцепторные (A) группы и ароматические фрагменты в сопряженной цепи. Анализ роли близких и дальних взаимодействий в формировании НЛО отклика, выполненный на основании квантово-химических расчетов, использующих модели поляризуемого континуума, супермолекулы и семиконтинуума.
- Установление структуры молекулярных кластеров (димеров и тримеров), образованных из хромофоров, соединенных водородными связями, на основании неэмпирических расчетов с использованием топологического анализа

распределения электронной зарядовой плотности. Исследование влияния кластерообразования на величину (гипер)поляризуемости сформировавшихся молекулярных систем.

- Исследование влияния конформации несущей цепи на (гипер)поляризуемость ковалентно присоединенного к ней хромофора с использованием методов конформационного поиска и молекулярной динамики.
- Моделирование влияния анизотропной поляризуемой и деформируемой полимерной матрицы на НЛО отклик находящегося в ней хромофора; установление взаимосвязи между макроскопической поляризацией полимерного электрета и молекулярными поляризуемостями органических хромофоров.

Научная новизна и практическая значимость.

Впервые проанализирована взаимосвязь «структура-свойство» для длинных каротиноидов с сопряженной цепью, состоящей из двадцати двух атомов углерода, с концевыми акцепторными группами. Установленные соотношения между молекулярными поляризуемостями первого, второго и третьего порядков и структурным параметром BLA/BOA (альтернирование длин/порядков связей) демонстрируют возможность «настройки» НЛО отклика с помощью выбора концевых заместителей и полярности окружающей среды. Полученная информация может быть использована при дизайне новых органических хромофоров с оптимальной НЛО активностью.

Впервые теоретически исследована зависимость квадратичной гиперполяризуемости политриацетилена (РТА) от количества мономерных звеньев в углеродной цепи сопряжения; установлено, что при длине цепи больше десяти мономерных звеньев значение квадратичной гиперполяризуемости выходит на насыщение. Проанализировано положение уровней энергии, соответствующих возбужденным состояниям, для мономера и димера РТА; полученные данные указывают на возможность создания органических систем, проявляющих люминесцентные свойства.

Количественно охарактеризованы различные вклады, формирующие величину градиента электрического поля (ГЭП) на квадрупольных ядрах атомов гетероциклических соединений; определен вклад от зарядовой плотности отдельных орбиталей связей и неподеленных электронных пар валентной оболочки в величину компонент тензора ГЭП, распределение электронной плотности проанализировано на основании Бейдеровского топологического анализа. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования донорной и акцепторной силы заместителей при создании новых перспективных НЛО хромофоров.

Проведено исследование разных аспектов влияния окружения на НЛО характеристики хромофора с ароматическими фрагментами в цепи сопряжения:

установлена зависимость (гипер)поляризуемости от полярности растворителя, проведен учет близких и дальних взаимодействий с окружающей средой, исследован кооперативный эффект при оценке первой гиперполяризуемости кластеров, состоящих из нескольких хромофоров, соединенных водородными связями так, чтобы структура кластера способствовала увеличению его суммарного дипольного момента. Впервые для характеристики распределения электронной плотности в кластерах был использован топологический анализ.

Впервые исследовано влияние конформации несущей цепи олигомера на гиперполяризуемость присоединенного к ней НЛО хромофора. Полученная информация может быть использована при дизайне новых электрооптических материалов и может быть полезна для интерпретации экспериментов по генерации второй гармоники (SHG).

Разработана оригинальная аналитическая модель, позволяющая установить взаимосвязь между молекулярными характеристиками НЛО хромофоров, которые обладают дипольным, квадрупольным или октупольным электрическими моментами, и макроскопической поляризуемостью полимерного электрета. В рамках предложенной модели получены аналитические выражения для комплекса электрических свойств (пироэлектрических, пьезоэлектрических, электрострикционных), приобретаемых полимерным материалом в электретном состоянии. Благодаря аналитическому представлению исследуемых молекулярных и макроскопических характеристик предложенная модель обладает высокой предсказательной ценностью и может быть использована при разработке экспериментальных методик контроля над установлением ориентационного порядка хромофоров в полимерном электрете, а также для оптимизации макроскопического НЛО отклика материала.

На защиту выносятся:

1. Оригинальная модель, основанная на специальной концепции полости, наследующей симметрию обобщенного тензора диэлектрической проницаемости полимерной среды, окружающей молекулу, которая устанавливает аналитическую взаимосвязь между молекулярными характеристиками мультипольных НЛО хромофоров и макроскопической поляризуемостью анизотропного полимерного электрета.

2. Соотношение «структура-свойство», устанавливающее взаимосвязь между НЛО характеристиками длинных каротиноидов с разными концевыми акцепторными группами и альтернированием длин/порядков связей в сопряженном фрагменте.

3. Результаты квантово-химических расчетов оптических и нелинейно-оптических характеристик олигомеров политриацетилена и их зависимость от длины цепи сопряжения.

4. Данные о существенном росте значений электрических характеристик НЛО хромофоров с ароматическим фрагментом в цепи сопряжения, а также димеров и тримеров, образованных из них посредством водородных связей, с увеличением полярности среды.

5. Корреляция между конформацией несущей цепи олигомера и НЛО характеристиками присоединенного к ней органического хромофора.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 552 наименования. Диссертация изложена на 359 страницах, содержит 56 рисунков и 52 таблицы. По теме диссертации опубликовано 24 статьи, из них 18 - в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК (3 статьи в ведущих отечественных и 15 - в международных журналах); по материалам диссертации опубликовано 30 тезисов докладов на Международных и Всесоюзных конференциях.

Первая глава посвящена изложению основных понятий, связанных с электрическими характеристиками молекулярной системы, как на молекулярном, так и на макроскопическом уровне; рассмотрению теоретических подходов, связанных с учетом эффекта среды, квантово-химических моделей и методов, конкретных результатов расчетов; рассмотрению особенностей сопоставления результатов расчета и эксперимента.

Во второй главе приводятся и анализируются оригинальные результаты полуэмпирических расчетов электрических характеристик квазиодномерных систем: замещенных каротиноидов и олигомеров РТА.

В третьей главе рассмотрены результаты неэмпирических расчетов характеристик, пропорциональных ГЭП: констант квадрупольной связи на ядрах атомов гетероциклических молекул.

В четвертой главе обсуждаются результаты расчета молекулярных поляризуемостей НЛО хромофоров и кластеров в растворителях разной полярности в рамках континуального подхода, модели супермолекулы и комбинированного семиконтинуального подхода. Исследуется влияние конформации несущей цепи олигомера на НЛО отклик хромофора.

Пятая глава посвящена изложению аналитического подхода, позволяющего описать влияние анизотропного поляризуемого деформируемого полимерного электрета на НЛО отклик помещенного в него хромофора.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Работа выполнена в рамках Основного направления научной деятельности ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН «Полимерные материалы для оптоэлектроники» по теме «Оптически нелинейные полимерные электреты для

быстродействующих волноводных модуляторов и переключателей света» (№ гос. регистрации 01.2.00100500); в рамках Основного направления научной деятельности ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН «Химия гетеро- и макроциклических соединений, углеродных и элементо-органических нанокластеров – новых молекулярных платформ и строительных блоков для конструирования супрамолекулярных структур и наноматериалов. Физико-химическое исследование строения и свойств молекулярных и супрамолекулярных систем в твердой и жидкой фазах, а также динамических процессов самоорганизации в растворах» по теме. «Разработка методов синтеза и теоретическое исследование геометрического и электронного строения наноструктур на основе фуллеренов и гиперразветвленных макромолекул для создания материалов со специальными функциональными свойствами» (№ гос. регистрации 0120. 803970). Работа поддержана грантом РФФИ 02-03-32897-а «Развитие теоретических моделей и экспериментальных подходов для направленного синтеза электрооптических полимеров», 2002-2004 гг., а также грантом РФФИ 09-03-00696-а «Моделирование электрооптической активности полимерного электрета, содержащего органические хромофоры с мультипольными моментами», 2009-2011 гг.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных, выбор объектов и методов исследования, сформулированы проблемы диссертации, выводы и теоретические положения, выносимые на защиту. Квантово-химические расчеты органических сопряженных систем проведены автором лично или при её непосредственном участии. Автором разработан оригинальный подход к моделированию влияния анизотропной поляризуемой деформируемой полимерной матрицы на НЛО отклик введенного в нее хромофора, получены аналитические выражения для пьезоэлектрических, пьезоэлектрических и электрострикционных характеристик полимерного электрета; предложена эволюционная модель, описывающая релаксацию поляризуемого деформируемого полимерного электрета.

Соискатель являлась одним из научных руководителей кандидата наук Фоминых О.Д. (1996, к. ф.-м.н.).

Апробация. Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: XXIV AMPERE Congress (Kazan, Russia, 1994); International Conference On Molecular Quantum Mechanics (Cambridge, UK, 1995); Всероссийской конференции по теоретической химии (Казань, 1997); International Bunsen Discussion Meeting (Heidelberg, Germany, 1998); VII и VIII Конференциях по химии и физической химии олигомеров (Пермь, 2000; Черноголовка, 2002); First Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions (Gdansk, Poland, 2001); XVIIth Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Kazan, 2003); 3-ей и 4-ой Всероссийских

Каргинских конференциях «Полимеры-2004» (Москва, 2004) и «Полимерная наука для 21 века» (Москва, 2007); 9-ой и 10-ой Фоковских конференциях по Квантовой и расчетной химии (Новгород Великий, 2005; Казань, 2006); 4th Conference of International Dielectric Society and 9th International conference on Dielectric and related phenomena (Poznan, Poland, 2006); 9th European Conference on Molecular Electronics ECME-2007 (Metz, France, 2007); XI-ой Международной конференции по Физике диэлектриков (Санкт-Петербург, 2008), Международной конференции «Органическая нанофотоника» (ICON-RUSSIA, Санкт-Петербург, 2009), а также на семинаре Центра «Materia Nova» и Лаборатории химии новых материалов (Université de Mons-Hainaut, Belgique, 2004); Семинаре Института Молекулярной физики (Poznan, Poland, 2006) и Итоговых конференциях ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (1990-2008).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Основные сведения из теории НЛО отклика органических молекулярных систем: проблемы, методы и модели; литературный обзор

В этой главе рассмотрены основные понятия и определения, описывающие свойства молекулярных систем в приложенном электрическом поле, а также модели и подходы, используемые для описания влияния окружающей среды на формирование НЛО отклика органических хромофоров (см. Рис.1). В обзоре обсуждаются основные задачи дизайна НЛО хромофоров и материалов и оптимизации их характеристик, одной из которых является преобразование молекулярного НЛО отклика хромофоров в макроскопическую НЛО активность полимерного материала, причем учет влияния



среды на НЛО отклик хромофоров имеет принципиальное значение.

В разделе, посвященном квантово-химическим методам расчета молекулярных поляризуемостей, приведена краткая характеристика основных подходов и методов расчета, рассмотрены специальные требования к выбору базисного набора,

используемого для неэмпирических расчетов (гипер)поляризуемостей хромофоров. Сопоставлены результаты расчетов молекулярных поляризуемостей хромофоров, выполненные разными методами в газовой фазе и в растворителе, проанализированы проблемы, возникающие при сравнении результатов расчета с данными, определенными из эксперимента.

Глава 2. НЛО отклик сопряженных квазиодномерных хромофоров

В данной главе обсуждаются результаты оригинальных расчетов НЛО характеристик квазиодномерных органических систем: каротиноидов с различными акцепторными заместителями (см. Рис. 2) и олигомеров политриацетилена (ПТА), выполненных полуэмпирическими методами с учетом электронной корреляции методом конфигурационного взаимодействия (CI).

НЛО свойства каротиноидов. При исследовании каротиноидов использован подход, основанный на введении эффективного электрического поля, моделирующего влияние заместителей и полярности растворителя на поляризацию основного состояния молекулы.

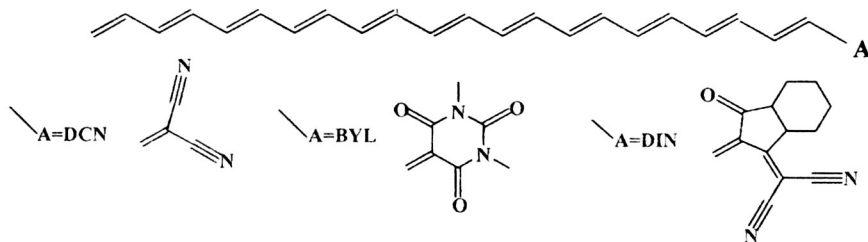


Рисунок 2. Структурные формулы исследованных каротиноидов с разными акцепторными (A) группами: дициановиниленовой (DCN), 6-барбитуриденной (BYL), и 2-метилен-3-(дициано-метилен)-1-инданоновой (DIN).

Расчет параметров, характеризующих структуру каротиноидов (альтернирование длин/порядков связей, BLA/BOA), был выполнен на уровне метода Хартри-Фока (HF) в рамках полуэмпирической схемы INDO в присутствии внешнего однородного статического поля. Электронные свойства основного и возбужденного состояний (энергии переходов, дипольные моменты и дипольные моменты переходов) были рассчитаны методами ZINDO/SCI, ZINDO/SDCI, а для DCN также и методом MRD-CI. Статические молекулярные поляризуемости α , β и γ молекул DCN, BYL и DIN были рассчитаны методом суммирования-по-состояниям (SOS) в формализме теории возмущений с учетом электронной корреляции.

Исследование эволюции поляризации основного состояния с увеличением напряженности эффективного поля в интервале 10^7 – 10^8 В/см показало, что молекула переходит из состояния с нейтральной полиеновой структурой в состояние с цвиттерной структурой с разделенными зарядами через цианиноподобную

структуру с выровненными связями, причем последняя в случае длинных каротиноидов является нестабильной. Показано, что в заданном интервале напряженности поля полиеновый сегмент каротиноидов допускает перенос двух электронов со свободного конца молекулы к акцепторному концу, чему соответствуют два скачка продольной компоненты дипольного момента μ_x (ось x направлена вдоль полиенового фрагмента), происходящих при значениях поля, при которых имеет место внутримолекулярный перенос заряда от свободного конца молекулы к акцепторной группе. Оба электронных переноса происходят в очень узкой области изменений поля и приводят к существенному и достаточно резкому изменению как электронной, так и геометрической структуры молекулы; таким образом, устанавливается соответствие между значением параметра BLA/BOA и величиной поля, определяющей эту структуру. Было установлено, что существует запрещенная область значений BOA (BLA), т.е. цианиноподобная структура с выровненными связями в случае длинных каротиноидов является нестабильной.

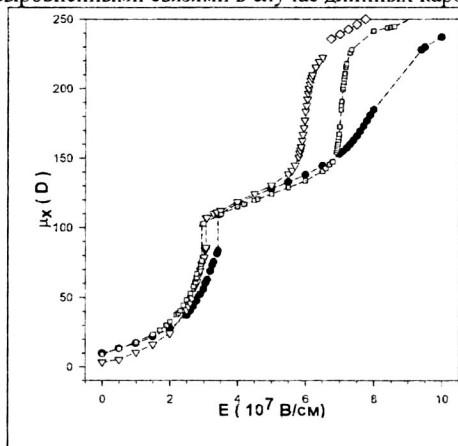


Рисунок 3. Изменение дипольного момента основного состояния, μ_x , в зависимости от напряженности поля E , рассчитанное методом INDO/HF; для DCN (черные кружки), BYL (серые квадраты) и DIN (треугольники — данные прямого расчета, ромбы — с учетом самосогласования BOA/BLA).

Показано, что вблизи обоих структурных переходов наблюдается заметная примесь волновой функции возбужденного состояния S_1 к волновой функции основного состояния S_0 ; значения дипольных моментов в S_0 и S_1 становятся очень близкими, разница в энергиях двух состояний сильно уменьшается, дипольный момент перехода становится большим по величине. Обнаружено, что в формировании НЛЮ отклика длинных каротиноидов состояние S_2 также играет важную роль. Для всех значений

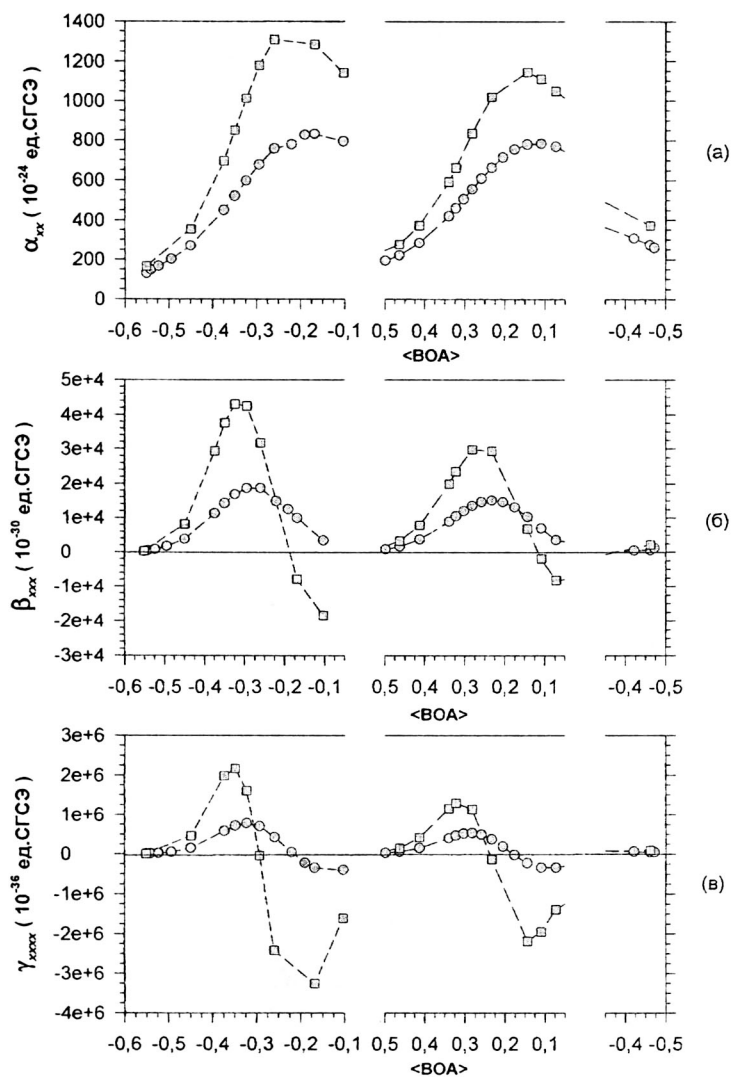


Рисунок 4. Изменение α_{xx} (а), β_{xxx} (б) и γ_{xxxx} (в) в зависимости от BOA для молекулы DCN (данные SD-CI – кружки, MRD-CI – квадраты).

напряженности поля E метод MRD-CI дает меньшую величину энергии перехода, чем метод SD-CI. Расчет молекулярных поляризуемостей (α , β и γ) каротиноидов показал,

что они связаны между собой соотношениями производных по структурному параметру: кривые изменения молекулярных поляризуемостей в зависимости от ВOA характеризуются двумя наборами экстремумов (см. Рис. 4), положение которых соответствует скачкам дипольного момента. Кроме того, из-за значительной крутизны кривой эволюции дипольного момента с ВOA, с которой коррелирует высота соответствующих пиков поляризуемости, оптимальные значения молекулярных поляризуемостей α , β и γ лежат в достаточно узких областях изменения ВOA. Этот факт указывает на то, что использование «настройки» НЛО отклика с помощью контроля над величиной ВOA (или, иными словами, с помощью подбора заместителей и полярности окружающей среды) является непростым в случае длинных каротиноидов. Таким образом, полученные данные позволяют установить взаимосвязь «структура–свойство» для молекулярных НЛО характеристик исследуемых систем через соотношение производных по выбранному структурному параметру.

Влияние природы акцепторной группы проявляется в том, что для молекулы с акцепторной группой, имеющей более протяженную систему сопряжения, переход от нейтральной к первой цвиттерионной структуре с разделенными зарядами происходит при меньшем значении поля: $2.95 \cdot 10^7$ В/см для **BYL** и $3.1 \cdot 10^7$ В/см для **DIN**, соответствующее значение для **DCN** составляет $3.4 \cdot 10^7$ В/см; это отличие еще заметнее при увеличении поля: перенос второго электрона происходит для **DIN** при существенно меньшем значении поля, $\sim 6.5 \cdot 10^7$ В/см против $8 \cdot 10^7$ В/см для **BYL** и **DCN**. Более того, для **DIN** расчет указывает на существование третьего структурного перехода при E ниже 10^8 В/см.

Определяющая роль двух низших электронных состояний в формировании НЛО отклика каротиноидов была продемонстрирована на основе анализа основных вкладов в величину молекулярных поляризуемостей, выполненного в рамках метода SOS. Вывод о необходимости использования для длинных полиеновых молекул трехуровневой модели вместо традиционно используемой как при теоретическом, так и при экспериментальном рассмотрении квазиодномерных органических систем двухуровневой модели был сделан впервые.

Оптические и НЛО свойства политриацетилена. В конце 90-х годов был синтезирован ряд олигомеров политриацетилена (РТА) с различными заместителями и с длиной цепи, варьирующейся от одного до десяти элементарных звеньев. Нами было предпринято теоретическое исследование оптических и НЛО свойств этих молекул (см. Рис. 5). Основной целью этой части работы явилось, во-первых, установление закономерностей в изменении электронных и оптических свойств олигомеров РТА при удлинении цепи, во-вторых, установление принципиальных

различий между свойствами **РТА** и свойствами олигомеров полиацетилена (**РА**) и полидиацетилена (**PDA**) с той же длиной цепи. Исследование структуры олигомеров **РТА** показало, что при увеличении длины молекулы альтернирование длин связей в цепи понижается, это наблюдение справедливо, прежде всего, для центрального участка цепи.

При расчете энергии низшего оптически разрешенного перехода для олигомеров **РТА** с $n=1-8$ методом INDO/SCI использовались разные схемы CI: с учетом как конфигураций, образованных переходами $\pi_z \rightarrow \pi_z^*$ (схема 1), так и конфигураций, образованных переходами $\pi_y \rightarrow \pi_y^*$ (схема 2). Специально исследовалось влияние параметризации, используемой для описания электронного отталкивания, на характеристики оптических спектров **РТА**. Установлена линейная зависимость между рассчитанными значениями энергии низшего оптически разрешенного перехода (ΔE) и обратной длиной цепи (см. Рис. 6). На основании полученных результатов с использованием экстраполяции олигомерных данных на

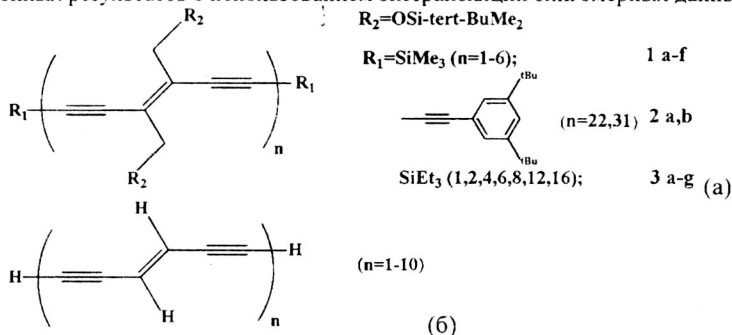


Рисунок 5. Олигомеры **РТА**; (а) синтезированные¹, (б) модельные, исследованные в данной работе.

бесконечную длину цепи нами была проведена оценка величины энергетической щели для полимера **РТА**, согласно которой в случае **РТА** энергетическая щель равна 2.67 эВ, что больше, чем в случае **РА** и **PDA** (2.26 эВ и 2.57 эВ, соответственно). Это увеличение коррелирует с ростом среднего альтернирования длин связей в углеродной цепи.

Порядок возбужденных состояний. Установление порядка низших возбужденных состояний ($1B_u$ и $2A_g$) имеет принципиальное значение для олигомеров **РТА**, поскольку, в отличие от случаев **РА** и **PDA**, для димера и тримера **РТА** была

¹ R.E. Martin, U. Gubler, C. Boudon, V. Gramlich, C. Bosshart, J.P. Gisselbrecht, P. Guenter, M. Gross, F. Diederich // Chem. Eur. J. – 1997. – V.3, N.9. – P.1505-1512.

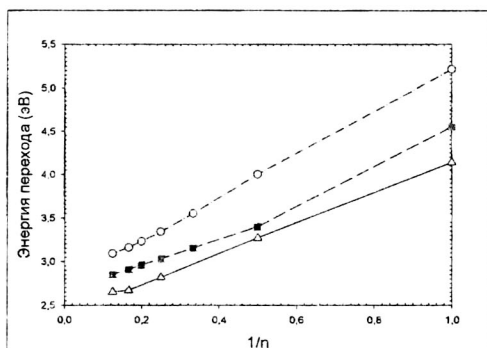


Рисунок 6. Изменение ΔE в зависимости от обратного числа мономерных звеньев для олигомеров РТА; CI: схема 1 - кружки, схема 2 - квадраты; экспериментальные значения для олигомеров РТА 3а-е - треугольники.

корреляции, согласно результатам этого расчета $1B_u$ является низшим возбужденным состоянием только в случае $n=4$. Таким образом, для олигомеров РТА увеличение среднего альтернирования в углеродной цепи, вызванное наличием тройных связей в каждом элементарном звене, приводит к изменению порядка возбужденных уровней по сравнению с РА; подобный эффект был описан для полиенов и получил название ВЛА-кроссовера².

НЛО свойства. В ряду олигомеров РТА с $n=1-10$ исследовано увеличение статической второй гиперполяризуемости $\chi(0)$ с удлинением цепи; результаты наших расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методами Генерации Третьей Гармоники (THG) и Вырожденного четырехволнового смешения (DFWM).³ Рост $\chi(0)$ с увеличением n , который затем переходит в насыщение, описывается эмпирической формулой:

$$\chi(0) \sim n^{\alpha(n)}, \quad \log(\chi(0)) \sim \alpha(n) \log(n). \quad (1)$$

Расчеты статической квадратичной гиперполяризуемости выполнены нами методом валентно-эффективного гамильтониана с суммированием по состояниям (VEN-SOS), установленные зависимости $\chi(0)/n$ от n приведены на Рисунке 7(а). Для области значений $n=3-8$, где $\chi(0)$ меняется линейно, было оценено значение степенного коэффициента, который оказался равен ~ 2.6 , что прекрасно согласуется с оценками,

экспериментально обнаружена люминесценция, т.е. низшим возбужденным состоянием является $1B_u$. На основании расчетов олигомеров РТА ($n=1-4$) методом MRD-CI с параметризацией Оно-Клопмана для описания электронного взаимодействия установлено, что $1B_u$ действительно является низшим возбужденным состоянием; исключение составляет случай димера при расчетах в рамках схемы 1 (см. Таблицу 1). При использовании параметризации Матага-Нишимото происходит переоценка эффекта электронной

² S. Ramasesha, S.K. Pati, Z. Shuai, J. L. Bredas // Adv. Quant. Chem. – 2000. – V.38. – P.121-215.

³ U. Gubler, C. Bosshard, P. Gunter, M. Balakina, J. Cornil, J.-L. Bredas, R. E. Martin, F. Diederich // Optics Lett. – 1999. – V.24, N.22. – P.1599-1601.

Таблица 1. Результаты расчета энергий возбуждений и силы осциллятора олигомеров РТА ($n=1÷4$) методом MRDCL.

n	Расчет Параметризация ОК*				Экспе- римент	Расчет Параметризация MN*	
	E_{tr} (эВ); схема 1	Сила осц.	E_{tr} (эВ) схема 2	Сила осц.		E_{tr} (эВ) схема 1	Сила осц.
1 (N=6)**	(3x3; SD)		(6x6; SD; 3+3)***			(3x3; SD)	
	5.44	0.747	5.39	0.617	4.18	5.23	0.0
	5.63	0.0	6.12	0.0		5.58	0.179
	(0.19) ⁺		(0.73)			(-0.35)	
2 (N=12)	(6x6; SD)		(10x10; S, 6+4 7x7; D, 5+2)			(6x64.27; SD)	
	4.27	0.0	4.29	1.19	3.28	4.01	0.0
	4.48	1.93	4.56	0.0		4.81	1.611
	(-0.21)		(0.27)			(-0.81)	
3 (N=18)	(9x9; S; 6x6 D)		(13x13; S; 9+4 7x7 D; 5+2)			(9x9; S; 6x6 D)	
	3.94	3.045	3.91	2.256	2.95	3.99	0.0
	4.39	0.0	4.57	0.0		4.26	2.57
	(0.45)		(0.56)			(-0.27)	
4 (N=24)	(10x10; S; 6x6 D)		(12x12; S; 9+3 7x7 D 5+2)				(10x10; S6 x6 D)
	3.62	4.048	3.62	3.33	2.82	3.83	3.565
	4.36	0.0	4.31	0.0		3.87	0.0
	(0.74)		(0.69)			(0.48)	

* - параметризация Оно-Клоппмана (ОК) и Матага-Нишимото (MN); ** N- число атомов углерода в цепочке; *** - обозначение m+n показывает, что учитываются m π_z -орбиталей и n π_y -орбиталей; ⁺ - в скобках приведена разность энергий двух низших возбужденных состояний (относительно $1B_u$).

сделанными на основании экспериментальных данных, полученных методами THG и DFWM: 2.46 ± 0.10 и 2.64 ± 0.20 , соответственно. Рассчитанная зависимость $\chi(\theta)$ от

длины олигомера указывает, что для цепи, содержащей больше 10 мономерных звеньев, начинается насыщение второй гиперполяризуемости, что согласуется с экспериментальными оценками: как линейные, так и НЛО методы позволяют считать эффективной длиной, при которой происходит насыщение, длину углеродной цепи, несколько большую, чем 10 звеньев.

Оценки степенного коэффициента, сделанные для других олигомеров с атомами углерода в цепи – **РА** и **PDA** (3.2 и 2.7, соответственно), показывают (см. Рис. 7б), что рост $\chi(0)$ с увеличением длины цепи значительно более медленный для **PDA** и **РТА**, чем для **РА**. Это вызвано наличием тройных связей в цепи **РТА**, создающим энергетические барьеры, затрудняющие смещение электронной плотности вдоль цепи. В случае **РТА** выход $\chi(0)$ на насыщение происходит быстрее, чем у **РА** и **PDA** с таким же количеством атомов углерода в цепи.

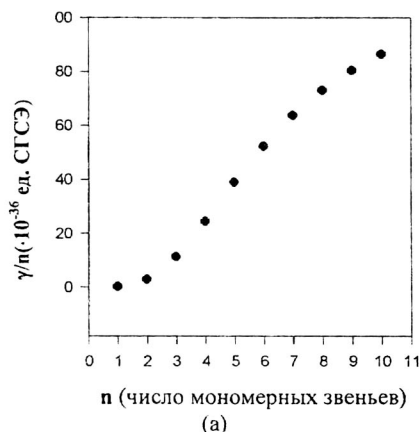


Рисунок 7. Изменение статической квадратичной гиперполяризуемости в зависимости от длины цепи, рассчитанное методом VEH/SOS (в 10^{-36} ед. ГГСЭ); (а) зависимость $\chi(0)/n$ от количества мономерных звеньев в цепи; (б) логарифмическая зависимость $\chi(0)/n$ от числа атомов углерода в цепи для **РА** (треугольники), **PDA** (квадраты) и **РТА** (кружки).

Таким образом, установлено, что использованные квантово-химические методы и подходы позволяют получить надежную информацию о совокупности физико-химических характеристик квазиодномерных молекулярных систем, сопряженный фрагмент которых состоит только из атомов углерода.

Глава 3. Изучение особенностей зарядового распределения в молекулярной системе на основании данных о градиенте электрического поля на квадрупольном ядре

В данной главе приводятся результаты неэмпирических квантово-химических расчетов электрических характеристик, линейных по градиенту электрического поля, в молекулярных системах, содержащих ядра с ненулевыми квадрупольными моментами. Расчеты проведены для гетероциклических молекулярных систем, которые содержат атомы, ядра которых имеют ненулевой квадрупольный момент, ^{14}N , ^{17}O и ^{33}S (см. Рисунок 8). В этой главе содержится также обзорная информация о выборе расчетного приближения для определения компонент тензора градиента электрического поля (ГЭП) eq_{ij} и значений ядерных квадрупольных моментов, используемых при вычислении значений констант квадрупольной связи (ККС) χ , а также основные определения и понятия Топологической теории Бейдера.

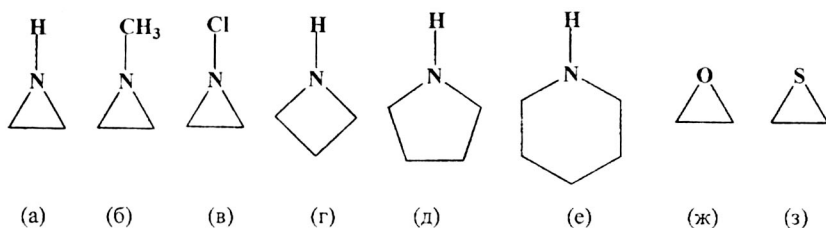


Рисунок 8. Схематическое представление исследованных гетероциклических молекул: азиридин (а), метилазиридин (б), хлоразиридин (в), азетидин (г), пирролидин (д), пиперидин (е), оксиран (ж), тиран (з).

Неэмпирические расчеты компонент тензора ГЭП выполнены для гетероциклических соединений с атомами азота (ядро ^{14}N), кислорода (^{17}O) и серы (^{33}S) в цикле, а также на ядре ^{35}Cl в хлоразиридине. Расчеты eq_{ij} и связанных с ними ККС и параметра асимметрии η выполнены на уровне HF/6-31G* (на этом же уровне выполнена оптимизация геометрии исследованных молекул). Рассчитанные значения χ и η находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными методом ЯКР для азотсодержащих гетероциклов (с учетом того, что эксперимент выполняется для вещества в твердой фазе и известно, что $\chi(\text{тв.ф.}) < \chi(\text{газ.}); \eta(\text{тв.ф.}) > \eta(\text{газ.})$). При этом явно проявляется тенденция к увеличению χ в ряду азиридин-азетидин-пирролидин-пиперидин-диметиламин; эта тенденция видна как для расчетных, так и для ЯКР данных (см. Таблицу 3). Анализ значений ККС в исследованном ряду азотсодержащих гетероциклов показывает, что ослабление напряжения в кольце при переходе от азиридина к азетиду приводит к росту χ (от

3.58 МГц до 4.36 МГц) и уменьшению η (от 0.525 до 0.303). Дальнейшее увеличение размеров гетероцикла до пятичленного и шестичленного не приводит к заметному изменению параметров спектров ЯКР по сравнению с азетидином. Конформация цикла практически не влияет на величину ККС и η . На основании результатов расчета установлена ориентация главных осей тензора ГЭП всех исследованных молекул по отношению к молекулярным осям; эта информация имеет самостоятельную ценность, так как не может быть получена на основе эксперимента ЯКР.

В азотсодержащих гетероциклических соединениях, за исключением хлоразиридина, положение главной оси z^p , которая соответствует максимальной по величине компоненте тензора ГЭП, определяется направлением неподеленной электронной пары (НЭП) валентной оболочки атома ^{14}N (см. Рис. 9); во всех случаях угол между z^p и вектором центра орбитали НЭП $\sim 2^\circ$. Что касается хлоразиридина, в этом случае определяющим является положение связи N-Cl, а НЭП определяет направление оси y^p (соответствующий угол равен 174.7°).

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные значения ККС и η на ^{14}N ^{a)}

	азиридин			азетидин			диметиламин		
	Расчет	МВ ^{б)}	ЯКР ^{в)}	Расчет	МВ ^{б)}	ЯКР ^{в)}	Расчет	МВ ^{г)}	ЯКР ^{в)}
χ	-3.69	-3.69	3.58	-4.96	-4.44	4.36	-4.99	-5.05	4.64
η	0.525	0.629	0.528	0.063	0.157	0.303	0.08	0.2	0.325
	пирролидин			пиперидин					
	Расчет		ЯКР ^{в)}	Расчет		МВ ^{а)}	ЯКР ^{в)}		
Конф.	(экв.) ^{е)}	(акс.) ^{е)}		(экв.) ^{е)}	(акс.) ^{е)}				
χ	-4.95	-4.77	4.36	-4.93	-4.99	-4.86		4.43	
η	0.082	0.078	0.338	0.050	0.046	0.134		0.310	

а) $\text{ККС}(\text{МГц}) = e q_{\text{ZZ}}(\text{а.е.}) \cdot Q(\text{мБ}) \cdot 234.96$; $Q(^{14}\text{N}) = 18.13$ мБ; б) H. Gunter, G. Schrem, H. Oberhammer // J. Mol. Spectr. – 1984. – V.104, N.1. – P.152-164.; в) И.А. Сафин, Д.Я. Осокин – М.: Наука, 1977. – 277 С.; г) M. Alcamí, J. L. G. de Paz, M. Yanez // J. Comput. Chem. – 1989. – V.10. – P.468-474; д) U. Spoerel, W. Stahl // Chem. Phys. – 1998. – V.239. – P.97-108; е) Конформации различаются положением связи NH относительно плоскости CNC.

На основании информации о χ и η для метилазиридина, для которого была экспериментально установлена только одна частота из трех, характерных для ^{14}N , было осуществлено прогнозирование диапазона частот, в котором может быть обнаружен сигнал ЯКР.

Использование приближения локализованных МО (ЛМО) позволило проанализировать формирование ГЭП на квадрупольных ядрах, были оценены вклады от зарядовой плотности на отдельных орбиталях в величину eq_{ii} . Диаграммы, приведенные на Рис. 10, показывают, что для получения надежных оценок необходимо учитывать вклады не только от НЭП, но и от связей >N-R с заместителями при атоме, содержащем квадрупольное ядро, а также значения ядерных вкладов в eq_{ii} .

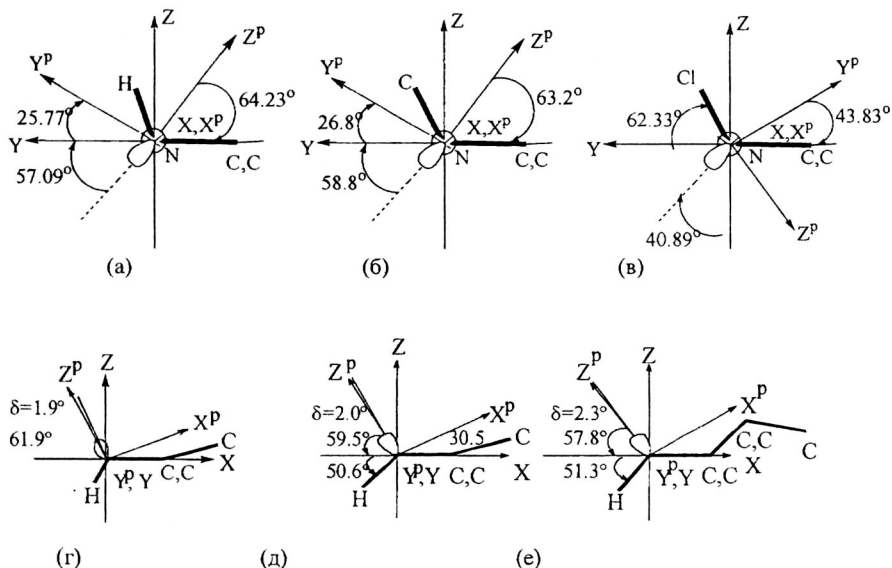


Рисунок 9. Взаимная ориентация молекулярных (x,y,z) и главных (x^p,y^p,z^p) осей тензора ГЭП на ¹⁴N в азиридине (а), метилазирidine (б), хлоразирidine (в), азетидине (г), пирролидине (д), пиперидине (е).

Поскольку особенности связывания в напряженных трехчленных циклах определяют величину ГЭП, на основании топологических характеристик в критических точках распределения зарядовой плотности были количественно охарактеризованы изогнутые связи в напряженных трехчленных гетероциклических соединениях, а также наличие электронной плотности в кольце.

Таким образом, взаимодействие ГЭП с квадрупольным ядром позволяет исследовать особенности электронного распределения в локальных областях молекулярного пространства. Эта информация может быть полезной при анализе

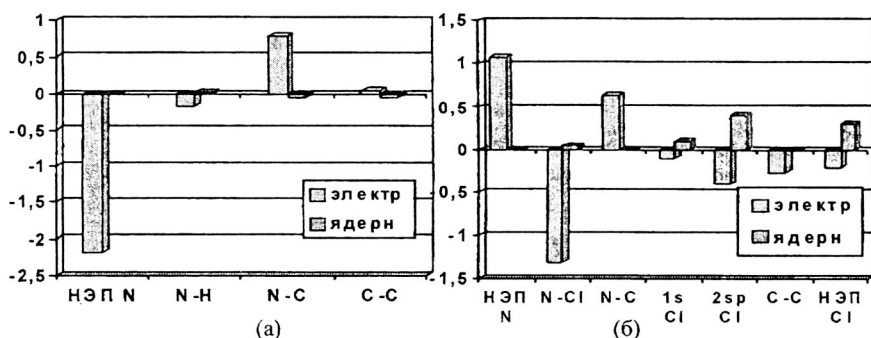


Рисунок 10. Вклады от зарядовой плотности на отдельных орбиталях в eq_{zz} (^{14}N) для азиридина (а) и хлоразидина (б).

механизмов формирования НЛО отклика в молекулярных системах, а также при дизайне перспективных хромофоров, поскольку данные о величине ГЭП (в частности, на ядре азота) могут быть использованы при выборе концевых электронодонорной и электроноакцепторной групп.

Глава 4. Влияние растворителя на НЛО отклик органического хромофора

В данной главе приведены результаты неэмпирических расчетов молекулярных поляризуемостей органических хромофоров, в которых сопряженный мостик между концевыми D/A группами содержит ароматический фрагмент: *п*-нитроанилина (PNA), *N,N*-диметил-*п*-нитроанилина (DMA), 4-диметиламино-β-нитростирола (DANP), и 4-диметиламино-(β-метиленамалонитрил)стирола (DACP), структурные формулы хромофоров приведены на Рисунке 11. НЛО характеристики этих хромофоров были измерены методом индуцированной электрическим полем генерации второй гармоники (EFISHG) одной и той же группой исследователей в одних и тех же экспериментальных условиях (выбор стандарта, рабочая частота и т.п.), что обеспечило согласованность полученных данных⁴.

Расчеты электрических характеристик хромофоров проведены методом Хартри-Фока с учетом зависимости от времени (TDHF) в растворителях разной полярности с использованием Модели Поляризуемого Континуума (PCM), в которой поляризуемая среда считается однородной и изотропной. В качестве растворителей в настоящей работе использовались хлороформ ($\epsilon=4.9$) и ацетон ($\epsilon=20.7$). Молекулярная полость, в которой находится хромофор в растворителе, в методе PCM

⁴ M.C. Flipse, R. DeJonge, R.H. Woudenberg // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V.245. – P.297-303.

строится из взаимопересекающихся сфер, центрированных на атомах и имеющих радиус R_∞ , пропорциональный соответствующему Ван-дер-Ваальсовскому радиусу $R_\alpha = f \cdot R_\alpha^{vdW}$. Были использованы следующие значения R_α : $R_N=1.52\text{\AA}$, $R_C=2.04\text{\AA}$, $R_O=1.8\text{\AA}$, $R_H=1.44\text{\AA}$; $f=1.2$.

Наряду с расчетами компонент тензоров (гипер)поляризуемости α_{ij} и β_{ijk} мы оценили также следующие экспериментально значимые характеристики: среднюю поляризуемость

$$\langle \alpha \rangle = \alpha(av) = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (3)$$

а также проекцию векторной части гиперполяризуемости β_i на вектор дипольного момента $\vec{\mu}$:

$$\beta_{\parallel} = \frac{3}{5} \sum_i \frac{\mu_i \beta_i}{\|\vec{\mu}\|}, \quad \beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq k} (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}), \quad i=x, y, z, \quad (4)$$

где $\|\vec{\mu}\|$ норма вектора дипольного момента.

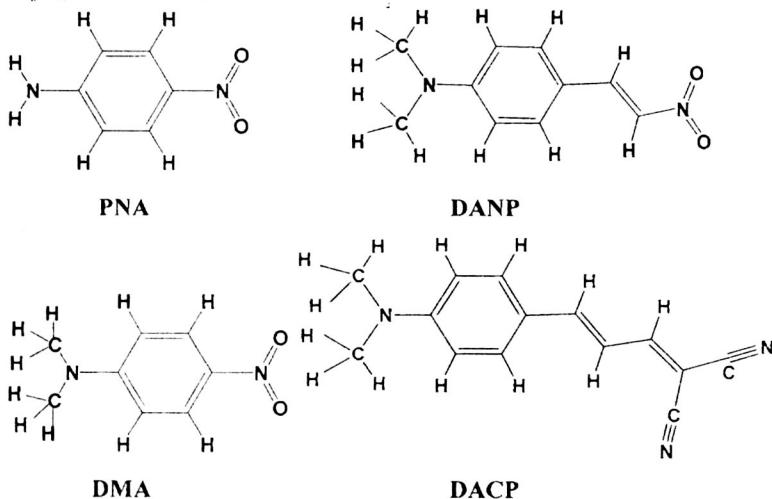
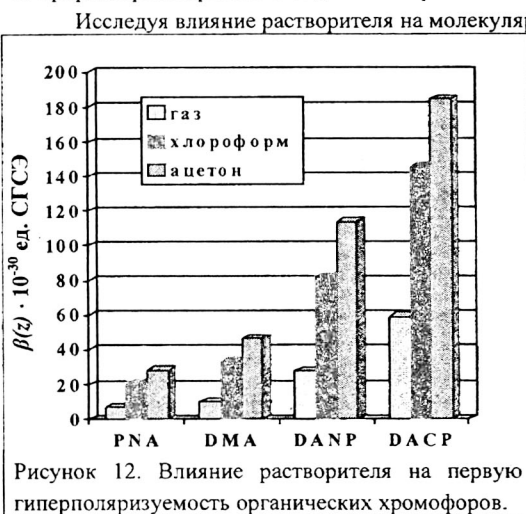


Рисунок 11. Исследуемые НЛО хромофору.

Специальное исследование влияния базисного набора на значения (гипер)поляризуемостей, рассчитанные в растворителе, позволило сделать выбор в пользу Даннинговского базиса aug-cc-pVDZ, позволяющего получать надежные оценки электрических характеристик при сравнительно небольшой размерности базиса. Все расчеты проведены в базисе aug-cc-pVDZ*, отличающемся от базиса aug-cc-pVDZ тем, что из него исключены поляризующие функции на атомах водорода.

На примере PNA было показано, что пренебрежение этими функциями существенно не ухудшает надежность полученных результатов: значения компонент α_{ij} практически не меняются, изменение значений β_{xx} и β_{yy} составляет в среднем $0.02 \cdot 10^{-30}$ ед. СГСЭ, значение доминирующей продольной компоненты β_{zz} уменьшается на $0.1 \cdot 10^{-30}$ ед. СГСЭ, т.е. примерно на 1% величины.

Проведенные расчеты продемонстрировали заметное влияние растворителя на величину поляризуемости хромофоров, увеличивая ее в среднем в 1.3 раза, и в еще большей степени на величину гиперполяризуемости, которая увеличивается примерно в 3-4 раза по сравнению со случаем газовой фазы; соответствующие данные приведены на Рис. 12. Величина изменений молекулярных поляризуемостей зависит от природы растворителя и от длины сопряженного фрагмента хромофора.



мы использовали разные модели, учитывающие как дальние взаимодействия сольват-растворитель (модель PCM), так и близкие взаимодействия с соседними (одной, двумя и четырьмя) молекулами растворителя (модели супермолекулы и гибридная семиконтинуальная модель). Кроме того, было исследовано влияние образования молекулярных кластеров из НЛО хромофоров (димера и тримера), соединенных водородными

связями так, что возрастает суммарный дипольный момент кластера, на НЛО отклик таких супрамолекулярных образований. Примеры рассмотренных молекулярных систем приведены на Рисунке 13, в качестве растворителя использован ацетон.

Структура кластеров проанализирована в рамках топологического подхода, в рамках которого были количественно охарактеризованы водородные связи между молекулами PNA. Показано, что соседние молекулы хромофора связаны двумя водородными связями, соединяющими атом водорода аминогруппы и два атома кислорода нитрогруппы (см. Рис.14). Таким образом, трехцентровое взаимодействие

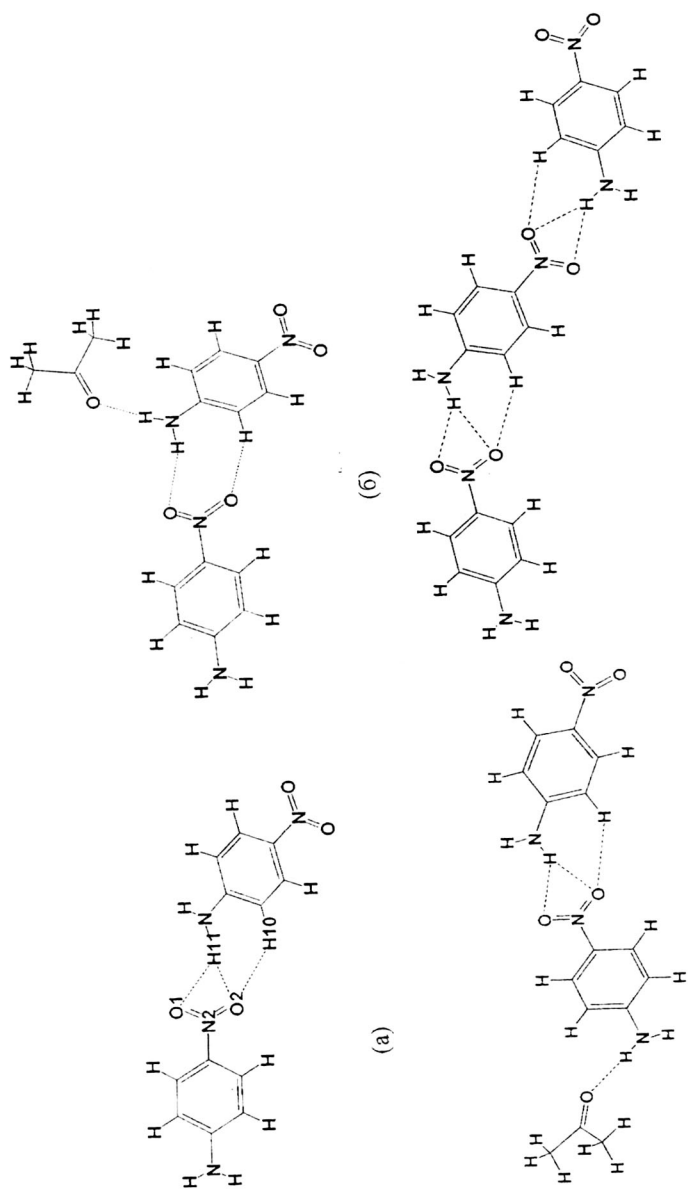


Рисунок 13. Структура молекулярных кластеров PNA.

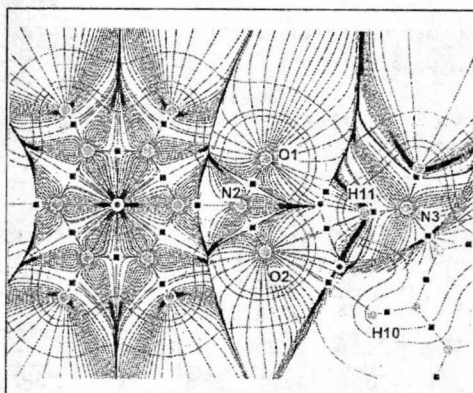


Рисунок 14. Молекулярный граф для 2PNA с изолиниями зарядовой плотности и градиентными путями; критические точки (3;-3) типа (аттракторы, соответствующие положению ядер) обозначены серыми кружками; критические точки на связях (3;-1) типа обозначены черными квадратами; критические точки на связях (3;+1) типа обозначены черными кружками.

в межмолекулярной области представляет собой характерную черту образующихся кластеров, в результате формируются так называемые цепочечные структуры. Геометрические параметры исследуемых кластеров близки к параметрам отдельной молекулы PNA.

В рамках континуального подхода влияние окружения на геометрическую структуру кластеров выражено слабо, оно заметнее в том случае, когда используется подход супермолекулы, т.е. в области между двумя хромофорами к кластеру присоединяется молекула ацетона: одна из водородных связей исчезает, другая становится более стабильной. В других случаях топологические характеристики электронного распределения очень близки.

Расчеты электрических характеристик продемонстрировали существенный рост гиперполяризуемости димера и тримера PNA, при этом проявляется кооперативный эффект: установлено трехкратное и пятикратное увеличение гиперполяризуемости димера и тримера PNA, соответственно, по сравнению с β хромофора. Исследование влияния окружения на электрические характеристики, проведенное на примере димера PNA в ацетоне, показало, что гиперполяризуемость кластера увеличивается в растворителе почти втрое, при этом влияние окружения в целом учитывается в рамках континуального подхода (см. Табл. 4). Учет специфических взаимодействий с молекулами среды приводит к дополнительному увеличению значений параметров, степень этого увеличения определяется структурой образованного кластера. Таким образом, для адекватного описания влияния растворителя на электрические характеристики хромофорного кластера необходимо использовать модели, учитывающие как специфические взаимодействия с соседними молекулами растворителя, так и взаимодействие со всем объемом растворителя. Исследование супрамолекулярных структур на основе НЛЮ хромофоров может

способствовать пониманию роли слабых межмолекулярных сил и водородных связей при оптимизации НЛО активности образующихся кластеров.

Таблица 4. Влияние растворителя на значения электрических характеристик НЛО хромофоров PNA, 2PNA и 2PNA+ac.

	PNA		2PNA		2PNA+ac			
Газ /Раствор.	Газ	PCM	Газ	PCM	SM2A	SC2A	SM2B	SC2B
μ, D	7.4	10.08	14.46	17.81	14.21	19.49	18.67	22.61
$\alpha_{xx}, 10^{-24} \text{ ед. СГСЭ}$	14.15	18.44	30.11	40.78	35.56	47.64	36.58	48.66
$\alpha_{yy}, 10^{-24} \text{ ед. СГСЭ}$	7.85	9.54	17.25	22.50	25.26	28.71	22.48	27.72
$\alpha_{zz}, 10^{-24} \text{ ед. СГСЭ}$	19.68	28.35	38.65	50.30	42.98	58.31	45.80	58.91
$\alpha(av), 10^{-24} \text{ ед. СГСЭ}$	13.89	18.78	28.67	37.86	34.60	44.89	34.96	45.10
$\beta_{xxx}, 10^{-30} \text{ ед. СГСЭ}$	8.36	32.18	13.20	36.23	12.68	42.70	16.35	42.61
$\beta(x), 10^{-30} \text{ ед. СГСЭ}$	0.0	0.0	-6.35	-13.27	-6.59	-21.75	-6.98	-23.68
$\beta(y), 10^{-30} \text{ ед. СГСЭ}$	0.0	0.0	3.27	12.69	4.86	12.15	2.73	10.10
$\beta(z), 10^{-30} \text{ ед. СГСЭ}$	6.67	28.15	16.02	46.91	16.24	54.39	19.25	51.46
$\beta_{ }, 10^{-30} \text{ ед. СГСЭ}$	4.0	16.89	10.48	29.64	10.66	35.28	12.25	34.39
$\alpha(av)_{\text{раств}} / \alpha(av)_{\text{газ}}$		1.4		1.3		1.3		1.3
$\beta_{ \text{раств}} / \beta_{ \text{газ}}$		4.2		2.8		3.3		2.8

Влияние конформации несущей цепи на НЛО отклик хромофора. В том случае, когда хромофорные фрагменты присоединены к цепи олигомера, конформация и локальная динамика несущей цепи могут существенно влиять на ориентацию хромофорных групп в полимерной матрице, а значит и на НЛО отклик материала. Это влияние было исследовано с помощью компьютерного моделирования, позволяющего детально исследовать особенности и изменения молекулярных конформаций и установить взаимосвязь между конформацией несущей цепи и НЛО откликом хромофора, присоединенного к цепи ковалентными связями.

Исследование влияния конформации несущей цепи и подвижности ее отдельных сегментов на структуру и электрические характеристики хромофора было выполнено на примере модельных систем - мономера и димера эпоксида на основе диглицидилового эфира бисфенола-А с этоксизамещенным PNA, присоединенным к несущей цепи (см. Рисунок 15). Полуэмпирические квантово-химические расчеты позволили установить, что в зависимости от конформации несущей цепи

гиперполяризуемость хромофора может меняться как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения (в пределах 50% для исследованных модельных систем). При этом определяющим оказывается влияние конформации участка цепи олигомера, ближайшего к хромофору.

Конформационный поиск, выполненный для молекулярных систем **A** и **B** методом Монте-Карло с силовым полем MMFF94S в хлороформе (для учета эффекта растворителя использовалась континуальная модель GB/SA), позволил определить их предпочтительные конформации, которые обладают рядом общих черт.

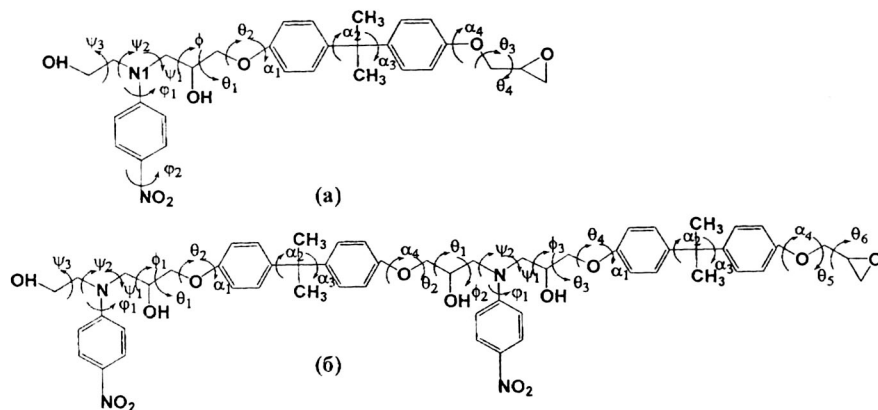


Рисунок 15. Химическая структура и обозначение торсионных углов вдоль цепи мономера **A** (a) и димера **B** (б).

Во-первых, они характеризуются вытянутой молекулярной цепочкой, т.е. для большинства фрагментов реализуется *trans* конформация связей вдоль цепи; во-вторых, хромофорная группа является практически плоской, что важно с точки зрения НЛЮ характеристик; в-третьих, хромофорная группа повернута вокруг связи C-N1 относительно плоскости, образованной соседним фрагментом цепи (плоскость CN1C), значение соответствующего угла ϕ_1 невелико; типичные конформеры **A** и **B** представлены на Рисунке 16.

Методом молекулярной динамики было установлено распределение значений торсионных углов вдоль цепи для молекулярных систем **A** и **B** в хлороформе при комнатной температуре (на Рис.17 приведено распределение угла ϕ_1 , описывающего поворот хромофорной группы в молекулярной системе **A**; распределение значений, соответствующих углов для **B** выглядит аналогично).

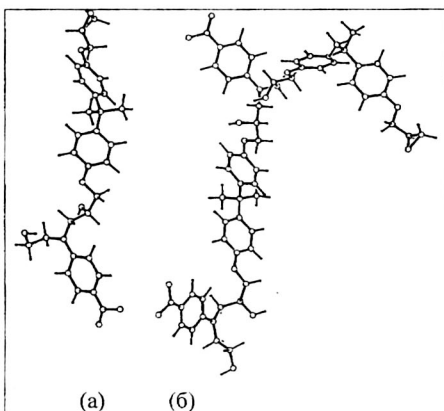


Рисунок 16. Характерные конформации мономера **A** (а) и димера **B** (б).

Проведенный анализ показал, что мономер **A**, имеющий короткую несущую цепь, представляет собой хорошую модель для исследования поведения олигомерного звена, поскольку сделанные на основе этого анализа качественные выводы о конформации мономера справедливы и для случая димера **B**. Анализ значений торсионных углов вдоль несущей цепи димера **B** демонстрирует наличие гибких фрагментов (например, участок цепи, характеризующийся углами ϕ и θ), что указывает на возможность эффективной ориентации хромофорных

групп в выбранной полимерной матрице при включенном внешнем поле.

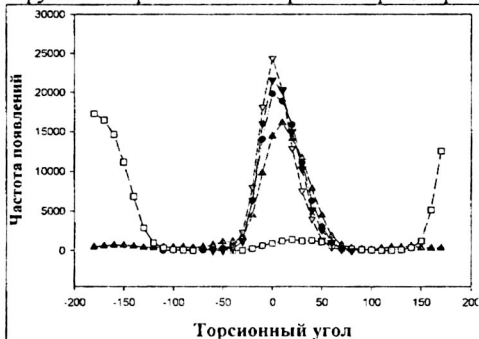


Рисунок 17. Распределение торсионного угла ϕ_1 для пяти конформеров мономера **A**.

Поскольку размеры исследуемых молекулярных систем достаточно велики для проведения прецизионных расчетов, были сделаны лишь оценки значений их электрических характеристик на основе полуэмпирических квантово-химических расчетов. Оценка величины $\beta_{||}$ для хромофорного фрагмента (PNA и соседние $-\text{CH}_2-$ группы, принадлежащие цепи) в олигомере, выполненная для нескольких предпочтительных конформаций

мономера **A** и димера **B**, показала умеренный рост $\beta_{||}$ (до 20% для **A** и примерно 70% для **B**). Установлено, что для исследованных модельных олигомеров удлинение молекулярной цепи не приводит к сильному увеличению $\beta_{||}$, это увеличение составляет примерно 50% при переходе от **A** к **B**. Несмотря на такое небольшое увеличение, обусловленное расположением хромофорных групп в димере под углом $\sim 60^\circ$ друг к другу, установленное методом молекулярной динамики наличие гибких

Таблица 5. Значения дипольного момента, μ , и его компонент (в D), компонент тензоров поляризуемости α_{ij} (в 10^{-24} ед. СГСЭ) и первой гиперполяризуемости β_{ijk} (в 10^{-30} ед. СГСЭ) мономеров A1, A5, рассчитанные методом HF/TDHF в газе и хлороформе.

	A1		A5	
	газ	хлороформ	газ	хлороформ
μ_x	4.0	4.6	1.2	1.4
μ_y	-0.6	-1.1	-1.7	-2.0
μ_z	7.1	9.9	4.4	5.7
μ	8.2	11.0	4.9	6.2
α_{xx}	52.8	62.6	51.5	61.0
α_{yy}	41.1	49.9	42.4	50.3
α_{zz}	76.6	95.7	76.3	95.3
$\alpha(av)$	56.8	69.4	56.7	68.9
β_{xxx}	-4.0	-8.6	-3.8	-8.1
β_{xxy}	-4.0	-8.7	-3.8	-8.2
β_{yyz}	3.8	9.2	-0.3	1.42
β_{zzx}	3.8	9.2	-0.3	1.1
β_{zzz}	36.4	114.0	37.2	103.8
β_z	32.3	105.6	33.5	95.8
$\beta_{ }$	17.1	57.2	18.1	52.6

фрагментов в цепи олигомера указывает на возможность оптимизации величины гиперполяризуемости при ориентации хромофорных групп в приложенном поле.

На основании неэмпирических расчетов электрических характеристик, выполненных в газовой фазе и в хлороформе для мономера A в разных конформациях, установлено заметное влияние растворителя на величину гиперполяризуемости: $\beta_{||}$ в хлороформе почти вдвое больше, чем в газовой фазе (см. Таблицу 5).

Глава 5. Влияние анизотропной деформируемой полимерной матрицы на нелинейно-оптический отклик введенного в нее хромофора

Окружение хромофора в полимерном электроде представляет собой локально анизотропную поляризуемую деформируемую среду. Для описания влияния такой среды на НЛО отклик хромофора традиционные модели и подходы, разработанные для хромофора в изотропной однородной среде (растворе), состоящей из молекул одного типа, не являются вполне адекватными. В нашу задачу входило моделирование НЛО отклика мультипольных хромофоров в локально анизотропном

электростатическом окружении при учете поляризуемости и деформируемости полимерного материала в электретном состоянии. В этой главе разработаны аналитические модели, позволяющие установить взаимосвязь между макроскопической поляризацией полимерного НЛЮ электрета и молекулярными поляризуемостями введенных в него органических хромофоров. Модели позволяют учесть анизотропию окружения при определении величины локального поля, действующего на хромофор в полимерном электрете. Использована общая методология континуального описания диэлектрической среды, т.е. рассматривается взаимодействие хромофора не с отдельными молекулами (или участками цепи) полимера, а с усредненным полем всех молекул, составляющих среду.

В рамках классического континуального подхода для определения величины локального поля, действующего на хромофор, используется модель полости, находящейся в среде и занятой дипольной молекулой, причем форма и размеры полости задают ключевые «свободные» параметры такой модели. Наша модель основана на том, что хромофор занимает в полимерном электрете полость эллиптической формы, конформную указательной поверхности обобщенного тензора диэлектрической проницаемости среды, ε_{ik} . Это означает, что главные оси эллипсоида полости ориентированы по соответствующим осям эллипсоида ε_{ik} , а размеры соответствующих полуосей двух эллипсоидов пропорциональны, при этом размеры полости должны допускать размещение внутри нее хромофора. Иными словами, структура полости наследует симметрию тензора обобщенной диэлектрической проницаемости образца (см. Рис. 17).

Если среда подвержена температурным воздействиям и напряжениям σ^{mn} и обладает нелинейным откликом на электрическое поле \vec{E} , то компоненты вектора электрической индукции \vec{D} могут быть представлены разложением в ряд по степеням σ^{mn} и \vec{E} :

$$D_i = P_i(T, \sigma) + \varepsilon_{ik}(T, \sigma) \cdot E^k + \lambda_{ikl}(T, \sigma) \cdot E^k \cdot E^l + \dots, \quad (5)$$

$$P_i(T, \sigma) \equiv p_i \cdot (T - T_0) + d_{imn} \cdot \sigma^{mn} + \eta_{iklmn} \cdot \sigma^{kl} \cdot \sigma^{mn} + \dots, \quad (6)$$

$$\varepsilon_{ik}(T, \sigma) \equiv \delta_{ik} + \chi_{ik}^{(1)} + Q^{(1)}_{ikmn} \cdot \sigma^{mn} + \eta^{(1)}_{iklmnpq} \cdot \sigma^{lm} \cdot \sigma^{pq} + \dots, \quad (7)$$

$$\lambda_{ikl}(T, \sigma) = \chi^{(2)}_{ikl} + Q^{(2)}_{iklmn} \cdot \sigma^{mn} + \dots$$

Здесь T – температура среды; $P_i(T, \sigma)$ – так называемая замороженная поляризация электрета, p_i – пьезоэлектрические коэффициенты; T_0 – начальная температура; d_{imn} – тензор пьезоэлектрических коэффициентов; $\chi^{(1)}_{ikl}$, $\chi^{(2)}_{ikl}$ и $\chi^{(3)}_{iklm}$ тензоры линейной, квадратичной и кубической восприимчивости, соответственно; η_{iklmn} – тензор коэффициентов нелинейного пьезоэлектрического эффекта; $Q^{(1)}_{ikmn}$ и

$Q^{(2)}_{iklmn}$ – тензоры коэффициентов электрострикции, линейной и квадратичной по электрическому полю; $\eta^{(1)}_{iklmn}$ тензор коэффициентов эффекта электрострикции, квадратичного по напряжению.

Для нахождения локального электрического поля, действующего на дипольный хромофор в анизотропном электрете, решается электростатическая задача, включающая уравнения Максвелла внутри эллипсоида полости и вне его, с учетом граничных условий на поверхности эллипсоида, конформной указательной поверхности ϵ_{ik} . Виртуальная среда внутри полости моделировалась: а) как изотропная среда с диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}$ (в частности, вакуум с $\tilde{\epsilon}=1$); б) как анизотропная с собственными значениями тензора диэлектрической проницаемости внутри и вне полости пропорциональными друг другу с коэффициентом $\xi = 1/\epsilon_0$.



Рисунок 18. Графическое представление эллипсоида полости и указательной поверхности обобщенного тензора диэлектрической проницаемости материала.

Использованы два альтернативных представления дипольного момента хромофора: несингулярное и сингулярное. Несингулярность модели означает, что потенциал поля в центре полости, $\Phi_{(in)}(0)$, конечен, дипольный момент молекулы, расположенной в полости, аппроксимируется дипольным моментом однородно поляризованного эллипсоида, а виртуальная среда внутри полости считается либо изотропной, либо анизотропной.

Сингулярность модели предполагает, что в центре полости расположена точечная молекула с электрическим моментом \vec{m} , и потенциал в центре полости бесконечен. В этом приближении задача также решена для случаев изотропной и анизотропной виртуальной среды, заполняющей полость. Точное решение граничной задачи, описывающей локальное электрическое поле, действующее на хромофор в анизотропном полимерном электрете, представлено в виде:

$$\bar{E}_{(loc)} = \left(\bar{E}_{\infty} + \frac{\bar{P}_{(out)}^*}{3} \right) \cdot \left(\frac{3\xi}{1+2\xi} \right) - \frac{\bar{m}}{R_0^3} \cdot \frac{2 \cdot (1-\xi)}{(1+2\xi)} - \frac{\bar{Q}^*(x)}{R_0^5} \cdot \frac{6(1-\xi)}{(2+3\xi)} - \frac{\bar{U}^*(\bar{x}, \bar{x})}{R_0^7} \cdot \frac{12(1-\xi)}{(3+4\xi)} \quad (8)$$

Здесь \bar{E}_{∞} – приложенное электрическое поле; $\bar{P}_{(out)}^* = (\bar{\epsilon}^{-1})_k^j \cdot \bar{P}_{(out)}^k$ – приведенная макроскопическая поляризация материала; $\bar{Q}_i^* \equiv \bar{q}_{ij}^* x^j$ и $\bar{U}_i^* = \bar{U}_{ikl}^* x^k x^l$, где – \bar{q}_{ij}^* и \bar{U}_{ikl}^* – приведенные квадрупольный и октупольный моменты молекулы; R_0 – характерный размер полости.

Разработанная модель является анизотропным обобщением классической модели Онзагера⁵ для молекулы с дипольным, квадрупольным и октупольным моментами. Формула (8) демонстрирует, что если учтены квадрупольный и октупольный моменты молекулы, локальное поле, действующее на молекулу в эллипсоидальной полости, становится неоднородным, приобретая линейную (через $\bar{Q}^*(\bar{x})$) и квадратичную (через $\bar{U}^*(\bar{x}, \bar{x})$) зависимость от пространственных координат; иными словами, реактивное поле меняется на размерах молекулы.

Другим важным выводом является то, что локальное поле включает характеристики среды: «замороженную» поляризацию $\bar{P}_{(out)}^*$ и собственные значения тензора обобщенной диэлектрической проницаемости $(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$, зависящие от напряжений и температуры. Таким образом, влияние температуры и деформации полимерного электрета в целом на локальное электрическое поле $\bar{E}_{(loc)}$ осуществляется через эти величины, которые приобретают смысл управляющих параметров в контексте проблемы оптимизации НЛО отклика.

Макроскопическая поляризация полимерного НЛО электрета рассматривается как сумма усредненного по ориентациям вклада от хромофоров $\langle \bar{P}_{(chr)} \rangle$ и вклада от самой полимерной матрицы $\bar{P}_{(poly)}$:

$$\bar{P}_{(out)} = \langle \bar{P} \rangle_{(chrom)} + \bar{P}_{(poly)}, \quad \langle \bar{P}_{(chr)}^i \rangle = \frac{N}{V} \cdot \theta_k^i \cdot m^k. \quad (9)$$

Здесь N/V – концентрация хромофоров в матрице, θ_k^i – тензор, описывающий усреднение по углам ориентации молекулярных осей хромофоров относительно направления внешнего электрического поля; в изотропном случае этот тензор феноменологически сводится к величине $\langle \cos \theta \rangle$. Эффективный вектор

⁵ L. Onsager // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – V. 58. – P. 1486-1493.

электрического момента молекулы \vec{m} определяется по классической схеме через локальное поле:

$$m_i = \mu_i^0 + \alpha_{ik} \cdot E_{(loc)}^k + \beta_{ikl} \cdot E_{(loc)}^k \cdot E_{(loc)}^l + \gamma_{iklm} \cdot E_{(loc)}^k \cdot E_{(loc)}^l \cdot E_{(loc)}^m \dots \quad (10)$$

С другой стороны, согласно (8) $\vec{E}_{(loc)}$ зависит от $\vec{P}_{(out)}^*$ и \vec{m} , поэтому, используя процедуру самосогласования в предположении, что концентрация хромофоров в полимерной матрице невелика, получили следующее выражение, устанавливающее взаимосвязь между макроскопической поляризацией НЛО электрета и молекулярными поляризуемостями хромофоров:

$$P^r = \left(B^{-1} \right)_k^r P_{(poly)}^k + \frac{N}{V} \theta_i^r \cdot \left[\mu_i^0 + \alpha_{il} E_{\infty}^l \frac{3\xi}{1+2\xi} + \frac{1}{2} \cdot \beta_{ilm} E_{\infty}^l E_{\infty}^m \frac{9\xi^2}{(1+2\xi)^2} + \dots \right], \quad (11)$$

где матрица $\left(B^{-1} \right)_k^r$ имеет вид

$$\left(B^{-1} \right)_k^r = \delta_k^r + \frac{N}{V} \cdot \theta_i^r \cdot \frac{\xi}{(1+2\xi)} \left[\alpha_{ij} + \beta_{inj} E_{\infty}^n \frac{3\xi}{(1+2\xi)} \right] \cdot \left(\epsilon^{-1} \right)_k^j. \quad (12)$$

На основании формул (11) и (12) выведены аналитические выражения для вычисления обобщенных пьезоэлектрических p_i и пьезоэлектрических d_{imn} коэффициентов как производных от P^i по температуре и тензору напряжений, соответственно, а также обобщенных электрострикционных коэффициентов $Q^{(1)}_{ikmn}$ как производных по тензору напряжений и электрическому полю. Показано, что величина пиро- и пьезоэлектрических коэффициентов электрета определяется четырьмя вкладками: первый зависит только от пиро- и пьезоэлектрических свойств самой полимерной матрицы; второй вклад пропорционален ориентационно усредненному вкладу хромофоров в поляризацию; третий вклад обусловлен изменением ориентационного порядка хромофоров под действием температуры или напряжений; и, наконец, четвертый связан с изменением диэлектрических свойств материала в целом. Величина электрострикционных коэффициентов определяется пятью вкладками: первые два вклада зависят от физических характеристик полимерной матрицы: величины ее электрострикционного и пьезоэлектрического коэффициентов, соответственно; если эти коэффициенты пренебрежимо малы, первые два вклада исчезают. Третий вклад обусловлен изменением концентрации хромофоров под действием напряжения и зависит от электрических свойств среды - ее диэлектрической проницаемости, а также от электрической восприимчивости полимерной матрицы, и вклада, зависящего как от свойств матрицы ($P_{(poly)}^k$), так и от первой гиперполяризуемости введенных в нее хромофоров β_{ijj} . Четвертый вклад обусловлен изменением ориентации хромофоров под действием напряжений и также зависит как от электрических свойств полимерной матрицы, так и от НЛО

характеристик хромофоров. Эта зависимость проявляется и в пятом вкладе, который обусловлен изменением обобщенного тензора диэлектрической проницаемости материала при наличии напряжений.

Предложенный подход для оценки электрических характеристик полимерных НЛО электретов использован для оценки электрострикционных коэффициентов полиметилметакрилата, допированного хромофорами «дисперсный красный-1» (DR1) и поликарбоната, допированного 4-(диметиламино)-4'-нитростильбеном (DANS). В предположении, что поляризация самой полимерной матрицы пренебрежимо мала, получена следующая формула для оценки электрострикционных коэффициентов:

$$\tilde{Q}_{cdl}^r = \frac{3\xi}{(1+2\xi)} \frac{N}{V} \left(\alpha_{ij} + \beta_{inj} E_{\infty}^n \frac{3\xi}{(1+2\xi)} \right) \left\{ \left[\frac{\partial \ln \frac{N}{V}}{\partial \sigma_{cd}} \theta_i^r + \frac{\partial \theta_i^r}{\partial \sigma_{cd}} \right] \right. \\ \left. \left[\frac{1}{3} (\epsilon^{-1})_k^j \chi_{I(poly)}^{k(1)} + 1 \right] + \frac{1}{3} \theta_i^r \frac{\partial (\epsilon^{-1})_k^j}{\partial \sigma_{cd}} \chi_{I(poly)}^{k(1)} \right\}, \quad (13)$$

которая учитывает все основные механизмы, дающие вклад в электрострикционный эффект, и при этом учитывает зависимость электрострикционных коэффициентов от электрических характеристик хромофоров α_{ik} и β_{ikl} . Численная оценка электрострикционного коэффициента, выполненная по формуле (24), дает значения $\tilde{Q} \approx 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ и $\tilde{Q} \approx 1 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$ для первого и второго электрета, соответственно, что по порядку величины совпадает с экспериментальными значениями электрострикционного коэффициента полимеров, которые, как правило, лежат в интервале от $\sim 2 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ до $\sim 9 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Установленная зависимость электрострикционных коэффициентов от электрических свойств хромофоров определяет взаимосвязь между макроскопическим измеряемым параметром и молекулярными характеристиками хромофора, которые могут быть рассчитаны квантово-химически. Таким образом, эта взаимосвязь может быть использована при дизайне новых полимерных НЛО электретов, направленном на получение новых материалов с заданными свойствами, предназначенных для использования в оптоэлектронике.

Моделирование релаксационных свойств композиционных полимерных электретов. При исследовании стабильности квадратичного НЛО отклика полимерных электретов разработан теоретический подход для описания физических процессов, происходящих при электретировании полимерного материала, при свободной релаксации ориентационного порядка в процессе хранения электрета и, что самое важное, в процессе поляризации/деполяризации в материале, находящемся в рабочем режиме. Эволюционная модель релаксационных процессов, происходящих

в электрете, учитывает взаимосвязь его электрических, термических и механических свойств и описывает изменение поляризационных, термо- и вязко-упругих свойств композиционных полимерных электретов с течением времени.

В качестве примеров точных решений полученных эволюционных уравнений рассмотрены модель свободной релаксации поляризации и модель поляризации, использующая функцию памяти. Для последнего случая в рамках феноменологического подхода, использующего релаксационную функцию Кольрауша-Вильямса-Ваттса, исследована релаксация электретного состояния полипропилена и композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления с диоксидом кремния в качестве наполнителя. На основании проведенного моделирования установлено, что при формировании электретного состояния композиционных материалов в коронном разряде примеси играют существенную роль, которая заключается в первую очередь в образовании в материале дополнительных глубоких ловушек инжектированного заряда; с ростом содержания примеси увеличивается также эффект от заряда, сконцентрированного на границе раздела фаз.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен широкий комплекс квантово-химических расчетов молекулярных поляризуемостей первого, второго и третьего порядков для индивидуальных органических нелинейно-оптических хромофоров, их самоассоциатов и ассоциатов с участием молекул растворителя. Исследовано влияние окружения на электрические характеристики хромофоров с ароматическими фрагментами в цепи сопряжения в рамках континуального подхода, модели супермолекулы и гибридного подхода, учитывающего как близкие, так и дальние взаимодействия с молекулами растворителя. Установлено, что влияние растворителя приводит к многократному росту первой гиперполяризуемости хромофоров с увеличением его полярности.
2. Разработана оригинальная аналитическая модель для учета влияния анизотропной поляризуемой деформируемой полимерной матрицы на нелинейно-оптический отклик хромофоров. Модель основана на концепции полости, наследующей симметрию обобщенного тензора диэлектрической проницаемости полимерной среды. Определена величина локального поля, действующего на хромофор в полимерном электрете, разработаны самосогласованные схемы для определения эффективного электрического момента хромофора с учетом мультипольных вкладов, макроскопической поляризации полимерного электрета.

пирозлектрических, пьезоэлектрических и электрострикционных коэффициентов полимерного электрета, содержащего НЛО хромофору.

3. Моделирование влияния концевых заместителей и полярности среды на поляризацию основного состояния квазиодномерных органических хромофоров (длинных каротиноидов с концевыми акцепторными заместителями: дициановиниленом, 6-барбигурилиденом и 2-метилен-3-(дициано-метилен)-1-инданом) позволило установить для этих систем взаимосвязь «структура-свойство», т.е. взаимосвязь между параметром геометрической (альтернирование длин связей, BLA) или электронной (альтернирование порядков связей, BOA) структуры и молекулярными поляризуемостями разных порядков, которая реализуется в виде соотношений производных по параметру BLA/BOA.
4. Установлена зависимость величины статической второй гиперполяризуемости олигомеров политриацетилена от длины цепи олигомера n ; при n от 3-х до 8-и мономерных звеньев эта зависимость соответствует степенному закону $\chi(0) \sim n^{\alpha(n)}$, $\alpha(n)=2.6$, а при $n>10$ наблюдается выход на насыщение. Установленный порядок уровней энергии возбужденных состояний доказывает возможность люминесценции в олигомерах политриацетилена.
5. Установлена геометрическая и электронная структура кластеров из двух и трех хромофоров PNA, соединенных водородными связями так, чтобы структура кластера способствовала увеличению его суммарного дипольного момента. Показано, что при образовании кластеров проявляется кооперативный эффект в формировании гиперполяризуемости: для двух PNA гиперполяризуемость увеличивается в 2.6 раза, а для трех – в 5.1 раза.
6. В зависимости от конформации несущей цепи гиперполяризуемость присоединенного к ней НЛО хромофора может меняться, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения (в пределах 50% для модельной системы на основе диглицидилового эфира бисфенола-А). При этом определяющим оказывается влияние конформации участка цепи олигомера, ближайшего к хромофору. На основании конформационного поиска методом Монте-Карло и расчетов методом молекулярной динамики найдены наиболее предпочтительные конформации мономера и димера эпоксида с этоксизамещенным PNA, гиперполяризуемости которых превышают гиперполяризуемость хромофорного фрагмента на величину порядка 20% для мономера и 70% для димера, при этом увеличение размеров молекулярной системы приводит к увеличению β порядка 50%.
7. Анализ градиента электрического поля на ядре ^{14}N в азиридине и его производных, оксиране и тиране, а также топологического анализа электронной плотности количественно характеризуют особенности распределения электронной

плотности в напряженных трехчленных циклических соединениях. Установлено, что в формировании величины градиента электрического поля на квадрупольных ядрах атомов второго периода (^{14}N и ^{17}O) определяющую роль играют вклады от неподеленных электронных пар валентной оболочки и орбиталей связей этого атома с его ближайшими соседями; для атомов, принадлежащих третьему периоду (^{33}S , ^{35}Cl), необходимо также учитывать вклады от внутренних оболочек.

8. Предложена эволюционная модель, описывающая релаксацию поляризуемого деформируемого полимерного короноэлектрета, установлено, что релаксация поверхностного заряда адекватно описывается растянутыми экспоненциальными функциями Кольрауша-Вильямса-Ваттса.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Fominykh, O.D. Ab initio calculations of ^{14}N and ^{35}Cl nuclear quadrupole coupling constants in aziridine and Cl-aziridine [Text] / O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina, I.D. Morozova, D.Ya. Osokin // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 1993. – V.279. – P.29-34.
2. Фоминых, О.Д. Неэмпирические расчеты параметров спектров ЯКР в замещенных азиридинах и аминах [Текст] / О.Д. Фоминых, М.Ю. Балакина, И.Д. Морозова, Д.Я. Осокин // Хим. физика. – 1993. – Т.12, № 12. – С.1680-1686.
3. Fominykh, O.D. Ab initio calculations of NQR parameters of some three-membered rings [Text] / O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina, I.D. Morozova, D.Ya. Osokin // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 1994. – V.315. – P.229-237.
4. Fominykh, O.D. The Townes and Dailey approach to the interpretation of NQR parameters in the light of nonempirical calculations. Three membered rings [Text] / O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina, I.D. Morozova, D.Ya. Osokin // Magn. Reson. Chem. – 1995. – V.33, N.10. – P.761-766.
5. Балакина, М.Ю. Неэмпирические расчеты параметров спектров ЯКР азетидина [Текст] / М.Ю. Балакина, О.Д. Фоминых, И.Д. Морозова, Д.Я. Осокин // Известия АН. Сер. хим. – 1996. – №12. – С.2886-2889.
6. Балакина, М.Ю. Неэмпирические расчеты параметров спектров ЯКР ^{14}N ряда органических гетероциклических соединений [Текст] / М.Ю. Балакина, О.Д. Фоминых // Новости ЯМР в письмах (Спец. выпуск; Материалы конференции «Новые достижения в ЯМР»). – 2000. – №1-2. – С.979-984.
7. Balakina, M.Yu. Nonlinear optical response in acceptor substituted carotenoids: A theoretical study [Text] / M.Yu. Balakina, J. Li, V. Geskin, S. Marder, J.-L. Bredas // J. Chem. Phys. – 2000. – V.113, N.21. –P.1-12.

8. Gubler, U. Scaling law for second-order hyperpolarizability in poly(triacetylene) molecular wires [Text] / U. Gubler, C. Bosshard, P. Gunter, M. Balakina, J. Cornil, J.-L. Bredas, R.E. Martin, F. Diederich // *Optics Lett.* – 1999. – V.24, N.22. – P.1599-1601.
9. Martin, R.E. Monodisperse poly(triacetylene) oligomers extending from monomer to hexadecamer: joint experimental and theoretical investigation of physical properties [Text] / R.E. Martin, U. Gubler, J. Cornil, M. Balakina, C. Boudon, C. Bosshard, J. P. Gisselbrecht, F. Diederich, P. Gunter, M. Gross, and J.-L. Bredas // *Chem. Eur. J.* – 2000. – V.6, N.19. – P.3622-3635.
10. Geskin, V. Theoretical investigation of the origin of the large nonlinear optical response in acceptor substituted carotenoids [Text] / V. Geskin, M.Yu. Balakina, J. Li, S. Marder, J.-L. Bredas // *Synth. Metals.* – 2001. – V.116, N.1-3. – P.263-267.
11. Gubler, U. Scaling Laws for second-order hyperpolarizabilities in molecular wires / U. Gubler, C. Bosshard, P. Gunter, M. Balakina, J. Cornil, J.-L. Bredas, R.E. Martin, F. Diederich [Text] // *Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO - Technical Digest*, 2000. – P.44-46.
12. Балакина, М.Ю. Квантово-химические расчеты гиперполяризуемости первого порядка олигомеров, включающих звенья эпоксидной матрицы и хромофор, присоединенный к основной цепи [Текст] / М.Ю. Балакина, М.Ф. Ильязов, М.Б. Зуев // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* – 2001. – Т.1, № 4. – С.106-109.
13. Balakina, M.Yu. Quantum-chemical calculations of first-order hyperpolarizability of epoxy oligomers with chromophore in the main chain [Text] / M.Yu. Balakina, M.F. Ilyazov, M.B. Zuev // *Polish. J. Chem.* – 2002. – V.76, N.9. – P.1199-1209.
14. Balakina, M. Yu. Solvent effect on the geometry and nonlinear optical response of conjugated organic molecules [Text] / M.Yu. Balakina, S.E. Nefediev // *Int. J. Quant. Chem.* – 2006. – V.106, N.10. – P.2245-2253.
15. Balakina, M.Yu. The choice of basis set for calculations of linear and nonlinear optical properties of conjugated organic molecules in gas and in dielectric medium by the example of *p*-nitroaniline [Text] / M.Yu. Balakina, S.E. Nefediev // *Comp. Mat. Sci.* – 2007. – V.38, N.3. – P.467-472.
16. Balakina, M.Yu. Modeling of epoxy oligomers with nonlinear optical chromophores in the main chain: molecular dynamics and quantum chemical study / M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh, F. Rua, V. Branchadell [Text] // *Int. J. Quant. Chem.* – 2007. – V.107, N.13. – P.2398-2408.
17. Balakina, M.Yu. Nonempirical calculations of nonlinear optical properties of *p*-nitroaniline in acetone: comparison of supermolecule and semicontinuum approaches

- [Text] / M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh. // Int. J. Quant. Chem. – 2007. – V.107, N.13. – P.2426-2433.
18. Balakina, M.Yu. The quantum-chemical study of small clusters of organic chromophores: Topological analysis and nonlinear optical properties [Text] / M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh // Int. J. Quant. Chem. – 2008. – V.108, N.14. – P.2678-2692.
 19. Balakina, M.Yu. Anisotropic continuum model for the description of the effect of deformable polarizable polymer matrix on the nonlinear optical response of incorporated chromophore [Text] / M.Yu. Balakina // Lecture Series on Computer and Computational Sciences. – 2005. – V.4. – P.630-632.
 20. Balakina, M.Yu. Polymer matrix effect on the nonlinear optical response of incorporated chromophore: new analytical models [Text] / M.Yu. Balakina // ChemPhysChem. – 2006. – V.7, N. 10. – P.2115-2125.
 21. Balakina, M.Yu. Pyro- and piezoelectric effects in nonlinear optical polymer electrets: new theoretical models [Text] / M.Yu. Balakina // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – V.353, N. 47-51. – P.4432-4436.
 22. Balakina, M.Yu. The account of molecular multipole moments in the study of the effect of locally anisotropic polarizable deformable medium on the nonlinear optical response of incorporated chromophore [Text] / M.Yu. Balakina // Computing Letters (special issue dedicated to Prof. A.D. Buckingham). – 2007. – V.3, N.2-4. – P.151-162.
 23. Балакина, М.Ю. Оценка электрострикционных коэффициентов нелинейно-оптического полимерного электрета [Текст] / М.Ю. Балакина // Известия АН. Сер. хим. – 2008. – №7. – С.1324-1328.
 24. Balakina, M.Yu. Pyroelectric and piezoelectric effects in polymer electrets as a tool for optimization of nonlinear optical response of incorporated chromophore: new theoretical models [Text] / M.Yu. Balakina // Scientific Bulletin of Lodz Technical University, Chemia. – 2006. – N.49. – P.147-148.
 25. Фоминых, О.Д. Неземпирические расчеты параметров спектров ЯКР этилениминах [Текст] / О.Д. Фоминых, М.Ю. Балакина, И.Д. Морозова, Д.Я. Осокин // Сборник тезисов Всероссийской конференции по квантовой химии, Казань, Россия, 1991. – С.115.
 26. Fominykh, O.D. The influence of the substitution on ^{14}N Nuclear Quadrupole Coupling constants in aziridines. Ab initio and NQR investigations [Text] / O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina, I.D. Morozova, D.Ya. Osokin // Book of abstracts of International Symposium on Molecular Structure, Austin, USA, 1992. – P.12.
 27. Fominykh, O.D. The interpretation of the NQR parameters in terms of nonempirical quantum-chemical calculations [Text] / O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina, I.D.

- Morozova, D.Ya. Osokin // Book of extended abstracts of XXIV AMPERE Congress, Kazan, Russia, 1994. – V.1, P.225-226.
28. Fominykh, O.D. Nonempirical calculations of NQR parameters of some heterocyclic compounds [Text] / O.D. Fominykh, M.Yu. Balakina, I.D. Morozova, D.Ya. Osokin // Book of Abstracts of International Conference on Molecular Quantum Mechanics, Cambridge, UK, 1995. – B-67.
29. Фоминых, О.Д. Неэмпирические расчеты параметров спектров ЯКР некоторых сопряженных гетероциклических молекул методом Хартри-Фока-Рутана [Текст] / О.Д. Фоминых, М.Ю. Балакина, И.Д. Морозова, Д.Я. Осокин // Сборник тезисов Всероссийской конференции по теоретической химии, Казань, Россия, 1997. – С.43.
30. Балакина, М.Ю. Нелинейно-оптические свойства длинных сопряженных молекул: каротиноиды [Текст] / М.Ю. Балакина, Дж. Ли, Ж.-Л. Бредас // Сборник тезисов Всероссийской конференции по теоретической химии, Казань, Россия, 1997. – С.7.
31. Balakina, M.Yu. Linear and nonlinear optical properties of polytriacetylene oligomers [Text] / M.Yu. Balakina, J.-L. Bredas // Book of Abstracts of International Bunsen Discussion Meeting, Heidelberg, Germany, 1998. – O 4-2 (2 p.)
32. Балакина, М.Ю. Эпоксидные олигомеры с оптически нелинейными фрагментами. Квантово-химическое исследование [Текст] / М.Ю. Балакина, М.Ф. Ильязов, М.Б. Зуев // Сборник тезисов Седьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2000», Москва-Пермь-Черноголовка, 2000. – С.24.
33. Балакина, М.Ю. Эпоксидные олигомеры с оптически нелинейными фрагментами. Квантово-химическое исследование [Текст] / М.Ю. Балакина, М.Ф. Ильязов, М.Б. Зуев // Сборник тезисов Седьмой всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2000», Москва-Казань-Йошкар-Ола, 2000. – С.110-111.
34. Balakina, M.Yu. Quantum-chemical calculations of first-order hyperpolarizability of epoxy oligomers with chromophore in the main chain [Text] / M.Yu. Balakina, M.F. Il'yazov, M.B. Zuev // Book of Abstracts of the First Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions, Poland, Gdansk, 2001. – P.72-73.
35. Балакина, М.Ю. Влияние молекулярной структуры на гиперполяризуемость эпоксидных олигомеров с нелинейно-оптическими хромофорными группами [Текст] / М.Ю. Балакина, М.Ф. Ильязов, М.Б. Зуев // Сборник тезисов Восьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2002», Москва- Черноголовка, 2002. – С.164.

36. Балакина, М.Ю. Молекулярный дизайн нелинейно-оптических хромофоров: квантово-химические подходы [Текст] / М.Ю. Балакина, С.Е. Неведьев, М.Б. Зуев // Сборник тезисов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 2003. – P.109.
37. Balakina, M.Yu. The effect of dielectric medium on the nonlinear optical response of conjugated organic molecules: Quantum chemical models and approaches [Text] / M.Yu. Balakina, S.E. Nefediev // Book of Abstracts of the Workshop on Modeling and Design of Molecular Materials, Wroclaw, Poland, 2004. – P.2.
38. Балакина, М.Ю. Нелинейно-оптический отклик сопряженных молекул в диэлектрической среде. Квантово-химические модели [Текст] / М.Ю. Балакина, М.Б. Зуев // Сборник тезисов 3-ей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004», Москва, Россия, 2004. – Т.1.– С.209.
39. Balakina, M.Yu. Application of Purpose-Oriented Moderate-Size GTO Basis Sets to Nonempirical Calculations of Polarizabilities and First Hyperpolarizabilities of Conjugated Organic Molecules in Dielectric Medium [Text] / M.Yu. Balakina, S.E. Nefediev // Book of Extended Abstracts of the International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2004), Greece, 2004. – P.1051-1053.
40. Balakina, M.Yu. Application of the generalized Onsager model to the estimation of first hyperpolarizability of conjugated organic molecules [Text] / M.Yu. Balakina, S.E. Nefediev // Book of Extended Abstracts of the 5th Southern School on Computational Chemistry, Jackson, USA, 2005. – P.19-20.
41. Balakina, M.Yu. Solvent effect on the nonlinear optical response of conjugated organic molecules [Text] / M.Yu. Balakina, S.E. Nefediev // Book of Abstracts of 9th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry, Novgorod Velikii, Russia, 2005. – P.24.
42. Balakina, M.Yu. Atomistic modeling of epoxy oligomers with nonlinear-optical chromophores in the main chain [Text] / M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh, F. Rua, V. Branchadell // Book of abstracts of the 10th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry, Kazan, Russia, 2006. – P.34.
43. Balakina, M.Yu. Various approaches to the account of the environment effect on nonlinear optical response of organic chromophores [Text] / M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh // Book of abstracts of the 10th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry, Kazan, Russia, 2006. – P.35.
44. Балакина, М.Ю. Моделирование эпоксидных олигомеров с нелинейно-оптическими олигомерами в основной цепи [Текст] / М.Ю. Балакина, О.Д. Фоминых, Ф. Руа, В. Браншадель // Сборник тезисов 4-ой Всероссийской

- конференции «Наука о Полимерах 21 веку», Москва, Россия, 2007. – Т. III, С.361.
45. Balakina, M.Yu. Molecular design of new Nonlinear optical polymer materials with incorporated organic chromophores. theoretical modeling of molecular arrangements [Text] / M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh // Book of abstracts of the XVIIIth Mendeleev Congress, Moscow, Russia, 2007. – V.5, P.61.
 46. Balakina, M.Yu. The Quantum chemical study of nonlinear-optical properties of clusters formed of organic chromophores in solution [Text] / M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh // Book of Abstracts of the 11th Russian V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry, Анапа, 2007. – С.9.
 47. Balakina, M.Yu. Effect of anisotropy of polarizable and deformable polymer matrix on the Nonlinear Optical Response of incorporated chromophore [Text] / M.Yu. Balakina // Book of Abstracts of Eur. Polym. Congress, Moscow, Russia, 2005. – P.7.4-5.
 48. Балакина, М.Ю. Моделирование влияния полимерной матрицы на нелинейно-оптический отклик хромофоров [Текст] / М.Ю. Балакина // Сборник тезисов Девятой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2005», Москва- Черноголовка-Одесса, Украина, 2005. – С.188.
 49. Balakina, M.Yu. Reconstruction of macroscopic susceptibility of polymer material on the basis of hyperpolarizability of incorporated chromophores [Text] / M.Yu. Balakina // Book of Abstracts of V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry, Kazan, Russia, 2006. – P.32.
 50. Балакина, М.Ю. Аналитическое описание физических характеристик нелинейно-оптических полимерных электретов с введенными хромофорными группами [Текст] / М.Ю. Балакина // Сборник тезисов 4-ой Всероссийской конференции «Наука о Полимерах 21 веку», Москва, Россия, 2007. – Т. III. – С.74.
 51. Balakina, M.Yu. New analytical models for the account of polymer matrix effect on the nonlinear optical response of incorporated chromophore [Text] / M.Yu. Balakina // Book of abstracts of 9th European conference on Molecular Electronics (ECME-2007), Metz, France, 2007. – P. II-5.
 52. Балакина, М.Ю. Новые аналитические модели для учета влияния полимерной матрицы на нелинейно-оптический отклик введенного в нее органического хромофора [Текст] / М.Ю. Балакина // Сборник тезисов Всероссийской конференции «Диэлектрики-2008», Санкт-Петербург, Россия, 2008. – С. 333-335.
 53. Балакина, М.Ю. Многоуровневая модель для описания релаксационных свойств композиционных короноэлектретов [Текст] / М.Ю. Балакина, О.Д.

Фоминых, М.Ф. Галиханов // Сборник тезисов Всероссийской конференции «Диэлектрики-2008», Санкт-Петербург, Россия, 2008. – С. 87-89.

54. Balakina, M.Yu. Modeling of nonlinear optical activity of polymer electret and relaxational stability of its quadratic response [Text] / M.Yu. Balakina // Book of abstracts of International conference “Organic nanophotonics” (ICON-RUSSIA 2009), St. Petersburg, Russia, 2009. – P. 46.

10 =



Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства
Казанского государственного университета
Тираж 120 экз. Заказ 17/10

420008, ул. Профессора Нужина, 1/37
тел.: 233-73-59, 292-65-60